

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**SIMONE SIMÕES DE MELLO SANTANA**

**EMISSIONES GASOSAS DE COMBUSTÃO DIESEL E DE BIODIESEL  
UTILIZANDO MOTOR EURO V E SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO SCR EM  
DINAMÔMETRO DE BANCADA**

**Curitiba  
2015**

**SIMONE SIMÕES DE MELLO SANTANA**

**EMISSIONES GASOSAS DE COMBUSTÃO DIESEL E DE BIODIESEL  
UTILIZANDO MOTOR EURO V E SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO SCR EM  
DINAMÔMETRO DE BANCADA**

**Dissertação apresentada como  
requisito parcial à obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia e Ciência dos  
Materiais, no Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor  
de Tecnologia, da Universidade Federal do  
Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M.  
Godoi.**

**Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Yara de  
Souza Tadano.**

**Curitiba  
2015**

---

S232e

Santana, Simone Simões de Mello

Emissões gasosas de combustão diesel e de biodiesel utilizando motor Euro V e sistema de pós-tratamento SCR em dinamômetro de bancada/ Simone Simões de Mello Santana. – Curitiba, 2015.  
107 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

Orientador: Ricardo H. M. Godoi – Co-orientador: Yara de Souza Tadano.

Bibliografia: p. 90-100.

1. Controle da poluição veicular. 2. Motores diesel. 3. Hidrocarbonetos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ricardo H. M.. III. Tadano, Yara de Souza . IV. Título.

CDD: 621.4360286

---

# TERMO DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia


## RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dez dias do mês de fevereiro de 2015, Sala de Aula do PF-16- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima octogésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ricardo Henrique Moreton Godoi (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Maria de Fátima Andrade (USP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **SIMONE SIMÕES DE MELLO SANTANA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“EMISSIONES GASOSAS DE DIESEL E BIODIESEL UTILIZANDO MOTOR EURO V E SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO SCR EM DINAMÔMETRO DE BANCADA”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 10 de fevereiro de 2015.

  
Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi  
Orientador

  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Fátima Andrade  
Examinador

  
Prof. Dr. César Augusto Dartora  
Vice-Coordenador do PIPE

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu esposo e amigo Vinícius, por me apoiar nesta importante jornada, por seu amor, carinho, paciência, dedicação, incentivo e compreensão, obrigada por tudo. A minha amada filha Amanda, pelo amor, compreensão, carinho e momentos de ausência.

A minha família, pais e irmãos, por sempre me apoiar, incentivar, ajudar, ensinar e orientar nos diversos momentos de minha vida.

Ao Prof. Ricardo H. M. Godoi, pela orientação, pelos desafios durante este trabalho, compreensão, incentivo, paciência, motivação e amizade.

A minha co-orientadora, Prof<sup>a</sup> Yara de Souza Tadano, pela orientação, direção, apoio, paciência, incentivo e amizade.

A todos os alunos do LabAir, pelo apoio e ajuda prestados, especialmente ao Guilherme e Fernando.

A todos os meus amigos que sempre estiveram me incentivando e apoiando.

Ao pessoal do Departamento de Física da UFPR, pela oportunidade, especialmente ao Laboratório de Física Experimental B.

Ao LACTEC onde foram realizados os ensaios.

Ao Prof. José Carlos Laurindo do DEMEC-UFPR e Prof. Anselmo Chaves Neto do Departamento de Estatística-UFPR.

A Claudia secretaria do PIPE, que me ouviu, ajudou e aconselhou.

A todos aqueles que embora não tenham sido mencionados contribuíram de alguma forma na execução deste trabalho.

A banca de qualificação, aos Profs. Marcelo Risso Errera e Carlos Itsuo Yamamoto pelo auxílio e ajuda na melhoria e conclusão do texto.

A banca de defesa, aos Profs. Maria de Fátima Andrade e Carlos Itsuo Yamamoto pela análise e contribuições no trabalho.

## RESUMO

Os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde e o meio ambiente são reconhecidos pela comunidade científica como uma realidade que precisa ser suprimida. Motores movidos a diesel são muito utilizados no transporte da população e de carga, sendo considerados grandes fontes de poluição de material gasoso e particulado. Especificamente, para reduzir as emissões de poluentes atmosféricos de veículos de carga pesada nos grandes centros urbanos, fez-se necessária a combinação de novas tecnologias de motores (PROCONVE 7), associada ao desenvolvimento e utilização, fracionada ou integral, de combustíveis alternativos. Nesta pesquisa foi realizada a identificação e quantificação de compostos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , e  $\text{NH}_3$ ), hidrocarbonetos não-metano (NMHC) correspondente a soma dos HC medidos com exceção do metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrocarbonetos de diesel (HCD) correspondente os HC totais emitidos, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), utilizando um motor Euro V equipado com sistema de Redução Catalítica Seletiva (SCR), para combustíveis diesel S50 (teor de enxofre menor que 50 ppm), S10 (teor de enxofre menor que 10 ppm) e biodiesel B20 (80% diesel S10 com 20% biodiesel de soja). Os gases foram gerados utilizando-se de um dinamômetro de bancada combinando-se os diversos combustíveis e sistema de pós-tratamento ligado ou desligado. Os gases emitidos foram identificadas através de analisador de gases multicomponente FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) acoplado após sistema de escape do motor. Os resultados foram avaliados pelo método estatístico de Tukey. As análises estatísticas indicaram que a mudança do diesel S50 para o biodiesel B20, com o SCR, diminuiu significativamente as emissões de  $\text{NH}_3$ . A utilização do sistema SCR mostrou-se eficiente, indicando significativa redução nas emissões de  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ . Em contrapartida, as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  apontaram aumento com a utilização do SCR. Além disso, a utilização do combustível B20, também incrementou as emissões do  $\text{N}_2\text{O}$ . Quanto aos compostos orgânicos identificados, especificamente com a utilização de B20 e SCR ativado, observou-se o aumento significativo nas emissões de NMHC, HCD,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  (propileno) e  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propano).

Palavras chave: Emissão veicular, SCR, biodiesel, hidrocarbonetos.

## ABSTRACT

The effects of air pollution on health and the environment are recognized by the scientific community as a reality that needs to be suppressed. Diesel engines are widely used for people and cargo transportation and, are considered great sources of gaseous and particulate pollution. Specifically, to reduce emissions of air pollutants from heavy-duty vehicles in urban centers, it was necessary the combination of new engine technologies (PROCONVE 7), associated to the development and use, partially or completely, of alternative fuels. In this research, the identification and quantification of nitrogen compounds ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{NH}_3$ ), non-methane hydrocarbons (NMHC) corresponding to the sum of the measured HC except for methane ( $\text{CH}_4$ ), hydrocarbons of diesel (HCD) corresponding to the total emitted HC, carbon monoxide ( $\text{CO}$ ), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) was performed, using an Euro V engine equipped with Selective Catalytic Reduction (SCR), to S50 diesel fuel (less than 50 ppm sulfur content), S10 (less than 10 ppm sulfur content) and biodiesel B20 (80% of S10 diesel with 20% of soybean biodiesel). The gases were created using a bench dynamometer by combining several fuels and aftertreatment system on or off. The emitted gases were identified by a multicomponent FTIR gas analyzer (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) coupled after the engine exhaust system. The results were evaluated by the Tukey statistical method. Statistical analyzes showed that changing from S50 diesel to B20 biodiesel, with the SCR, significantly increased emissions of  $\text{NH}_3$ . The use of the SCR system was efficient, indicating significant reduction in emissions of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ . In contrast,  $\text{N}_2\text{O}$  emissions showed an increase due to the use of the SCR. Furthermore, the use of B20 fuel also increased  $\text{N}_2\text{O}$  emissions. Regarding the identified organic compounds, specifically to the use of B20 and SCR on, a significant increase of NMHC, HCD,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  (propylene) and  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propane) emissions was observed.

Keywords: vehicular emissions, SCR, biodiesel, hydrocarbons.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PANORAMA GLOBAL DAS EMISSÕES.....	28
FIGURA 2 - FUNCIONAMENTO DE MOTOR DIESEL. FONTE: MWM (2013)	31
FIGURA 3 -. ESQUEMA NO PROCESSO DE COMBUSTÃO NO MOTOR DIESEL. FONTE: OBERT (1971).....	34
FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM SISTEMA SCR. FONTE: MANAVELLA, 2012. .....	40
FIGURA 5 - DINAMÔMETRO E MOTOR UTILIZADOS NA PESQUISA. ....	47
FIGURA 6 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO FTIR. FONTE: AVL (fabricante) .....	48
FIGURA 7 - GRÁFICO DE NORMALIDADE, HOMOGENEIDADE E TESTE DE TUKEY PARA $\text{NO}_x$ . ....	60
FIGURA 8 - EMISSÕES DE $\text{NO}_x$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	63
FIGURA 9 - EMISSÕES DE $\text{NO}$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	63
FIGURA 10 - EMISSÕES DO $\text{NO}_2$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	64
FIGURA 11 - EMISSÕES DO $\text{NH}_3$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	69
FIGURA 12 - EMISSÕES DO $\text{N}_2\text{O}$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	70



FIGURA 13 - EMISSÕES DO NMHC, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	75
FIGURA 14 - EMISSÕES DO HCD, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	76
FIGURA 15 - EMISSÕES DOS HIDROCARBONETOS DO ESTUDO, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	78
FIGURA 16 - EMISSÕES DO CO <sub>2</sub> , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	83
FIGURA 17 - EMISSÕES DO CO, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	84
FIGURA 18 - EMISSÕES DO SO <sub>2</sub> , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR. ....	85

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VALORES DOS POCPS E PPCPS PARA OS HIDROCARBONETOS ESTUDADOS, DETERMINADOS POR DERWENT ET AL. (1998).....	22
TABELA 2 - LIMITES DAS EMISSÕES PARA VEÍCULOS PESADOS A DIESEL (g/kWh) .....	27
TABELA 3 - VALORES LIMITES - ENSAIOS ESC E ELR.....	29
TABELA 4 - RESUMOS DE TRABALHOS RELACIONADOS A EMISSÕES VEICULARES.....	43
TABELA 5 - ESPECIFICAÇÕES DO MOTOR. ....	46
TABELA 6 - POLUENTES ANALISADOS NESTE ESTUDO, JUNTAMENTE COM DADOS DE PRECISÃO (ppm) E LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO (ppm) FORNECIDO PELA AVL. ....	50
TABELA 7 – POLUENTES, PRECISÃO E LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO.....	52
TABELA 8 - ESPECIFICAÇÕES DO CICLO EUROPEU EM REGIME CONSTANTE.....	54
TABELA 9 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS DIESEL S50 E S10, E BIODIESEL B20, ANALISADAS ANTERIORMENTE AOS EXPERIMENTOS. ....	58
TABELA 10 - MÉDIA DAS EMISSÕES (g/kWh) PARA COMPOSTOS NITROGENADOS COM E SEM O SISTEMA SCR, UTILIZANDO OS COMBUSTÍVEIS S50, S10 E B20.....	59

TABELA 11 - RESULTADO FINAL DO TESTE DE TUKEY PARA COMPOSTOS NITROGENADOS..... 62

TABELA 12 - MÉDIA DAS EMISSÕES (g/kWh) PARA HIDROCARBONETOS COM E SEM O SISTEMA SCR, UTILIZANDO OS COMBUSTÍVEIS S50, S10 E B20..... 73

TABELA 13 - MÉDIA DAS EMISSÕES (g/kWh) PARA CO<sub>2</sub>, CO E SO<sub>2</sub>, COM E SEM A UTILIZAÇÃO DO SCR PARA OS COMBUSTÍVEIS S50, S10 E B20.. 81

TABELA 14 - RESULTADO FINAL DO TESTE DE TUKEY (CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>). 82

## LISTA DE SIGLAS

<b>AHC</b>	- <i>Aromatic Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Aromáticos);
<b>ANP</b>	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
<b>ARLA</b>	- Agente de Redutor Líquido Automotivo;
<b>BTEX</b>	- Benzeno, Tolueno e Xileno;
<b>CBC</b>	- Compostos Carbonílicos;
<b>CETESB</b>	- Companhia de tecnologia de Saneamento Ambiental;
<b>CONAMA</b>	- Conselho Nacional do Meio Ambiente;
<b>COV</b>	- Composto Orgânico Volátil;
<b>DEF</b>	- <i>Diesel Exhaust Fluid</i> ;
<b>DOC</b>	- Catalisador;
<b>DPF</b>	- Filtro de Partículas de Diesel;
<b>EGR</b>	- Recirculação de Gases de Exaustão;
<b>ELR</b>	- Ciclo Europeu de Resposta em Carga;
<b>EPA</b>	- Environmental Protection Agency - United States (Agência Norte Americana de Proteção Ambiental);
<b>ESC</b>	- Ciclo Europeu em Regime Constante;
<b>ETC</b>	- Ciclo Europeu em Regime Transiente;
<b>FT</b>	- Combustível Fischer Tropsch;
<b>FTIR</b>	- <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier);
<b>GEE</b>	- Gás do Efeito Estufa;
<b>GNC</b>	- Gás Natural Comprimido;
<b>HC</b>	- Hidrocarboneto;
<b>HCD</b>	- Hidrocarbonetos Diesel;
<b>HPA</b>	- Hidrocarboneto Policíclico Aromático;
<b>IARC</b>	- Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer;
<b>IAP</b>	- Instituto Ambiental do Paraná;

<b>IBAMA</b>	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;
<b>INMETRO</b>	- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;
<b>IPCC</b>	- <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> ;
<b>LACTEC</b>	- Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento;
<b>LEME</b>	- Laboratório de Emissões Veiculares;
<b>MCM</b>	- <i>Master Chemical Mechanism</i> ;
<b>MP</b>	- Material Particulado;
<b>MTE</b>	- Ministério do Trabalho e Emprego;
<b>NEDC</b>	- Novo Ciclo Europeu de Condução;
<b>NBR</b>	- Norma Brasileira;
<b>NMHC</b>	- <i>Non-methane hydrocarbons</i> (hidrocarbonetos não metano);
<b>PAN</b>	- <i>Peroxy Acetyl Nitrate</i> ;
<b>PI</b>	- Partículas Inaláveis;
<b>POCPs</b>	- <i>Photochemical ozone creation</i> ;
<b>PPCPs</b>	- <i>Photochemical PAN (Peroxy Acetyl Nitrate) Creation Potential</i> ;
<b>PROCONVE</b>	- Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores;
<b>PTS</b>	- Partículas Totais em Suspensão;
<b>SCR</b>	- Redução Catalítica Seletiva;
<b>SEMA</b>	- Secretaria do Meio Ambiente;
<b>SESAM i60 FT</b>	- <i>System for Emission Sampling And Measurement</i> ;
<b>SOF</b>	- Fração Orgânica Solúvel de Material Particulado;
<b>THC</b>	- Hidrocarbonetos totais;
<b>ULSD</b>	- Ultra baixo teor de enxofre;
<b>WHO</b>	- World Health Organization (Organização Mundial da Saúde);

## LISTA DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS

<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	- Metanol
<b>CH<sub>4</sub></b>	- Metano
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	- Acetileno
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	- Eteno
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	- Etano
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	- Propileno
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	- Propano
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b>	- 1,3 Butadieno;
<b>CO</b>	- Monóxido de Carbono;
<b>CO<sub>2</sub></b>	- Dióxido de Carbono;
<b>HCHO</b>	- Formaldeído;
<b>HCN</b>	- Cianeto de Hidrogênio;
<b>HCNO</b>	- Ácido Isocianídrico;
<b>H<sub>2</sub>O</b>	- Água;
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	- Ácido Sulfúrico;
<b>N<sub>2</sub></b>	- Nitrogênio Diatômico;
<b>NC<sub>8</sub></b>	- n-Octano
<b>NH<sub>3</sub></b>	- Amônia;
<b>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO</b>	- Ureia;
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	- Nitrato de Amônio;
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	- Sulfato de Amônio;
<b>NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub></b>	- Sulfato Ácido de Amônio;
<b>NO</b>	- Monóxido de Nitrogênio;
<b>NO<sub>2</sub></b>	- Dióxido de Nitrogênio;
<b>HNO<sub>3</sub></b>	- Ácido Nítrico;

<b>NO<sub>x</sub></b>	- Óxidos de Nitrogênio;
<b>N<sub>2</sub>O</b>	- Óxido Nitroso;
<b>O<sub>2</sub></b>	- Oxigênio Diatômico;
<b>O<sub>3</sub></b>	- Ozônio;
<b>OH<sup>-</sup></b>	- Hidroxila;
<b>SO<sub>x</sub></b>	- Óxido de Enxofre;
<b>SO<sub>2</sub></b>	- Dióxido de Enxofre;
<b>SO<sub>3</sub></b>	- Trióxido de enxofre;

## SUMÁRIO

RESUMO .....	2
ABSTRACT .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE SIGLAS .....	11
LISTA DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS .....	13
SUMÁRIO .....	12
1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVOS .....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
3.1 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR .....	17
3.2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO .....	18
3.3 ÓXIDO NITROSO .....	19
3.4 AMÔNIA .....	20
3.5 HIDROCARBONETOS .....	20
3.6 FORMALDEÍDO .....	23
3.7 DIÓXIDO E MONÓXIDO DE CARBONO .....	24
3.8 DIÓXIDO DE ENXOFRE .....	24
3.9 EMISSÕES VEICULARES .....	25
3.10 MOTOR DIESEL .....	30
3.11 COMBUSTÍVEIS .....	35
3.11.1 Diesel .....	35
3.11.2 Biodiesel .....	37
3.12 SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO SCR .....	38



3.13 TRABALHOS REALIZADOS SOBRE EMISSÕES VEICULARES .....	42
4 METODOLOGIA .....	45
4.1 Motor utilizado .....	45
4.2 Dinamômetro AVL .....	46
4.3 Analisador FTIR .....	47
4.4 PROCEDIMENTO DE ENSAIO E ANÁLISE .....	53
4.4.1 Ciclo de ensaio ESC.....	53
4.4.2 Procedimento de ensaio e análise .....	55
4.5 Análises estatísticas.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 COMBUSTÍVEIS .....	57
5.2 COMPOSTOS NITROGENADOS .....	58
5.2.1 Óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ , NO e $\text{NO}_2$ ).....	62
5.2.2 Amônia ( $\text{NH}_3$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) .....	68
5.3 HIDROCARBONETOS.....	71
5.4 ÓXIDOS DE CARBONO E ÓXIDOS DE ENXOFRE .....	80
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	86
7 PUBLICAÇÕES .....	89
REFERÊNCIAS .....	90
ANEXO 1 .....	101

## 1 INTRODUÇÃO

Simultaneamente ao aumento da frota de veículos automotores, observa-se um aumento proporcional na poluição atmosférica gerada pela combustão incompleta dos combustíveis, emitindo para a atmosfera centenas de compostos químicos tanto na fase gasosa como particulada. Os poluentes provenientes de emissões veiculares podem ser divididos em compostos regulamentados, tais como: monóxido de carbono (CO), dióxidos de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub>) e material particulado (MP), e aqueles que ainda não são regulamentados tais como: compostos contendo carbonila, hidrocarbonetos aromáticos leves, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), nitro-HPAs, óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), amônia (NH<sub>3</sub>), formaldeído (HCHO), entre outros, tendo alguns destes características tóxicas quando inalados pelo ser humano.

Uma das providências para minimizar o problema das emissões de poluentes oriundos de veículos automotores foi a implementação de regulamentação mais restritiva, atualmente PROCONVE 7, para limitar as emissões de determinadas substâncias consideradas nocivas à saúde e ao meio ambiente. Para atender a estes limites, foram desenvolvidas pesquisas sobre os combustíveis e tecnologias objetivando minimizar estas emissões.

Além dos problemas relacionados com a poluição atmosférica, houve a necessidade crescente por alternativas aos combustíveis derivados do petróleo. O biodiesel, por possuir propriedades similares àsquelas do diesel do petróleo, é considerado uma alternativa para substituí-lo, com vantagens de ser biodegradável, ter fonte de energia renovável, possuir maior número de cetano, baixa volatilidade e menores emissões de HC, CO e material particulado (MP) (USEPA, 2002). Todavia, as emissões veiculares também dependem de outros fatores como: tecnologia do motor (tipo de queima), idade do motor e

manutenção, tecnologia dos sistemas de pós-tratamento, entre outros (CHIN *et al.*, 2012).

Entre as tecnologias de pós-tratamento de gases, o Sistema de Redução Catalítica Seletiva (SCR, do inglês *Selective Catalytic Reduction*) é considerado, atualmente, como uma promissora tecnologia para motores que visa a redução e/ou eliminação de  $\text{NO}_x$ , que utiliza como agente redutor uma solução de ureia, a qual é armazenada em um tanque próximo ao motor (HU *et al.*, 2009 ; JIANG *et al.*, 2010).

Diversas pesquisas comprovando a eficiência do sistema de pós-tratamento SCR foram realizadas (KOEDEL *et al.*, 2002; NOVA *et al.*, 2009; FURFORI *et al.*, 2010; MIQUEL *et al.*, 2010). No entanto, existem poucas informações sobre o uso do SCR objetivando, a obtenção de inventário dos gases regulamentados e não regulamentados emitidos com a utilização desta tecnologia.

Esta pesquisa teve como foco a análise da emissão de gases regulamentados e não regulamentados, como compostos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ , NO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), hidrocarbonetos não-metano (NMHC), hidrocarbonetos de diesel (HCD), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e formaldeído (HCHO) de um motor com tecnologia Euro V equipado com o sistema SCR ligado e desligado, utilizando diferentes combustíveis: S50 (teor de enxofre menor que 50 ppm), S10 (teor de enxofre menor que 10 ppm) e mistura de biodiesel B20 (20% de biodiesel de soja e 80% de diesel S10).

No capítulo II, são apresentados a justificativa e objetivos, assim como os objetivos específicos do trabalho. No capítulo III, os principais conceitos sobre compostos oriundos de emissões veiculares e seus riscos a saúde e ao meio ambiente, legislação associada as emissões, características dos combustíveis e do sistema de pós-tratamento de gases, juntamente com uma revisão de literatura mostrando um levantamento de outros estudos realizados para o cenário científico deste trabalho. No capítulo IV, são detalhados os materiais e os métodos utilizados. No capítulo V, são apresentados os resultados e as discussões.

## 2 OBJETIVOS

De acordo com os estudos já desenvolvidos relacionados com o sistema de pós-tratamento SCR e uso de biodiesel, observou-se a necessidade de se estudar detalhadamente as emissões veiculares de compostos legislados e não legislados.

O objetivo principal deste estudo é originar e discutir dados sobre as emissões provenientes da combustão de diferentes combustíveis (diesel S50 e S10, biodiesel B20), utilizando motor que atende as especificações Euro V equipado com o sistema de pós-tratamento SCR, instalado em um banco de motores.

Neste estudo foram realizadas análises comparativas das emissões gasosas dos seguintes compostos:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , hidrocarboneto não metano (NMHC), hidrocarboneto do diesel (HCD), NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), 1,3-butadieno ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), HCHO, n-octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), cianeto de hidrogênio (HCN). Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- Coletar e analisar os dados de emissões de escape para um motor instalado em bancada, utilizando diferentes combustíveis, com o sistema SCR ligado e desligado.
- Analisar os avanços na utilização das novas tecnologias de tratamento de gases de escape, frente às tecnologias empregadas atualmente no Brasil.
- Analisar os dados estatisticamente, por análise de variância e teste de Tukey.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma revisão dos conceitos que se fazem pertinentes à poluição atmosférica, enunciando os diferentes poluentes e sua relação com danos à saúde e ao meio ambiente, juntamente com a legislação das emissões veiculares, combustíveis, o sistema de pós-tratamento SCR e revisão de literatura.

#### 3.1 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Muitos problemas de saúde e as alterações climáticas são causados pela poluição. Mesmo quando os compostos legislados estão em níveis abaixo dos padrões de qualidade do ar estabelecidos por órgãos reguladores, ainda são observados impactos à saúde humana (MMA, 2015).

A poluição atmosférica pode ser definida como qualquer forma de energia ou matéria com intensidade, concentração, tempo ou características que possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, ao meio ambiente e à qualidade de vida da população (MMA, 2015).

De maneira geral, a qualidade do ar é o produto da interação de um conjunto de fatores, tais como: a magnitude das emissões, a topografia e condições meteorológicas da região, favoráveis ou não a dispersão dos poluentes e processos químicos na atmosfera.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 03/90 define os padrões de qualidade do ar baseados em estudos científicos na área, estabelecendo um limite máximo para a concentração de poluentes

específicos, garantindo assim a proteção ao meio ambiente e à saúde. A determinação da qualidade do ar segue dois tipos de padrões: primários e secundários.

O padrão primário é o nível máximo tolerável de concentração de determinado poluente na atmosfera, garantindo assim a saúde da população e geralmente constitui-se em metas de curto e médio prazo. Já o padrão secundário pode ser entendido como o nível máximo de concentração de um poluente, com mínimos danos à flora, à fauna, aos materiais e ao meio ambiente, sendo considerada uma meta de longo prazo (IAP, 2009).

Os poluentes regulamentados pelo CONAMA são: Partículas Totais em Suspensão (PTS), fumaça, Partículas Inaláveis (PI ou  $MP_{10}$  – partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 micrômetros), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), monóxido de carbono (CO), ozônio ( $O_3$ ) e dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ).

De acordo com o estudo de Anenberg *et al.* (2010), a poluição atmosférica é a que acarreta maiores riscos à saúde, podendo ser atribuída a ela anos de vida perdidos e óbitos devido a doenças cardiorrespiratórias.

A lista de poluentes prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana é muito maior do que somente os compostos legislados. Alguns dos poluentes que também devem ser considerados são: dióxido de carbono ( $CO_2$ ), óxidos de enxofre ( $SO_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), hidrocarbonetos (HC), oxidantes fotoquímicos,  $MP_{2,5}$ , asbestos (amianto), metais, amônia ( $NH_3$ ), pesticidas e herbicidas e, substâncias radioativas. A seguir, encontram-se as principais características e impactos dos poluentes que foram estudados neste trabalho.

### 3.2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

Óxidos de Nitrogênio ( $NO_x$ ) é um termo genérico dado a um grupo de gases altamente reativos, os quais contêm em sua composição nitrogênio e

oxigênio. Estes óxidos têm por característica serem incolores e inodoros. No entanto, o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), em presença de partículas, pode ser visualizado na atmosfera sobre áreas urbanas, sendo um dos indutores do efeito estufa e da formação do ozônio (BAIRD, 2002). Embora o ozônio auxilie na redução da radiação solar, pode ser prejudicial à saúde, causando irritação respiratória, redução da função pulmonar, ataques de asma e danos pulmonares permanentes (FERNANDO *et al.*, 2006).

Estes óxidos são emitidos através de processos de combustão em temperatura elevada, podendo estar associados ao processo de queima de combustíveis automotivos e carvão, causando um grande impacto à saúde e ao meio ambiente (SEINFELD; PANDIS, 1997).

Na atmosfera, os  $\text{NO}_x$  reagem com a amônia e outros compostos formando o ácido nítrico, podendo causar problemas respiratórios e cardíacos (USEPA, 2013). Este composto é um dos poluentes mais emitidos em áreas urbanas, e o principal componente da mistura de poluentes denominada *smog* fotoquímico.

### 3.3 ÓXIDO NITROSO

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) é um gás importante para o efeito estufa, tem fontes naturais, faz parte do ciclo de nitrogênio e está presente na atmosfera terrestre (USEPA, 2013). Parte das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  é oriunda dos aterros sanitários, fertilizantes nitrogenados, oceanos e processos que ocorrem no solo (BAIRD, 2002).

Segundo Majewski (2005), entre 25 e 50% das emissões de amônia são convertidas em óxido nitroso. Globalmente, cerca de 40% das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  são provenientes de atividades humanas (USEPA, 2013).

### 3.4 AMÔNIA

Uma das principais fontes de emissão de amônia é a volatilização de decomposição de resíduos animais e a agricultura, especialmente após a aplicação de fertilizantes nitrogenados. A estimativa é de que estas contribuições representem cerca de 85% do total de emissão de amônia, do Reino Unido (SUTTON, 1999).

A amônia, também conhecida como amoníaco, é um gás incolor, com odor sufocante e altamente irritante, que quando dissolvido em água, pode causar queimaduras e irritação. A exposição à elevadas concentrações pode ocasionar queimaduras imediatas nos olhos, nariz, garganta e vias respiratórias, além de causar danos aos pulmões, cegueira ou morte (DEPARTAMENTO DE SAÚDE DE NOVA YORK, 2013).

A amônia é muito utilizada nas indústrias farmacêutica, têxtil, e da borracha, entre outras, muito usada como agente refrigerante e na fabricação da ureia (fertilizante) (MTE, 2005).

A amônia e os sais formados na atmosfera têm muitos efeitos sobre o ecossistema, desde a eutrofização do ambiente até a redução da visibilidade atmosférica, afetando o clima (PERRINO *et al.*, 2001).

### 3.5 HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos (HC) são compostos formados pela reação incompleta do oxigênio com os combustíveis industriais (óleos combustíveis), automotivos (óleo diesel e gasolina), ou ainda vapores de combustíveis não



queimados. As principais fontes antropogênicas de emissões de HC em áreas urbanas incluem emissões veiculares, evaporação de combustível, utilização de solventes, emissões de gases naturais e processos industriais (BORBON *et al.*, 2002).

A exposição a altas concentrações de HC pode provocar intoxicação crônica do organismo, afetando o fígado e rins. Entretanto, em baixas concentrações acarretam incômodos como dores de cabeça, enjoos e vômitos. O aumento da preocupação da comunidade científica com os HC, deve-se ao potencial carcinógeno de alguns deles, principalmente os aromáticos (BORBON *et al.*, 2002). Além disso, os HC desempenham um papel importante na formação fotoquímica do ozônio e outros oxidantes na troposfera (HASZPRA; SZILAGYI, 1994).

A maioria dos HC sob influencia da luz solar reagem rapidamente na atmosfera, contribuindo assim para a formação de ozônio e compostos orgânicos voláteis (COV), podendo afetar significativamente a química atmosférica (GUO *et al.*, 2011). As reações fotoquímicas de formação de ozônio podem ser afetadas pelas diferentes concentrações e propriedades dos HC. Essencialmente, cada composto contribui diferentemente para a formação de ozônio, uma vez que alguns são mais reativos que outros. Os compostos orgânicos mais reativos devem ser tratados como uma estratégia para reduzir os níveis de exposição do ozônio.

Com base na formação de ozônio em condições atmosféricas específicas, escalas de reatividade vêm sendo desenvolvidas, com o intuito de classificar compostos orgânicos reativos. Derwent *et al.* (1998) criaram uma escala percentual de reatividade para o Noroeste da Europa, a partir de protocolos definidos para cinéticas de reações e reações elementares envolvidas na degradação do COV. Eles estimaram o potencial de criação de ozônio fotoquímico (POCPs do inglês *Photochemical Ozone Creation Potential*) para compostos orgânicos, bem como a sensibilidade às emissões de NO<sub>x</sub>, tomando como hidrocarboneto de referência o etileno (propeno). Entre todos os métodos desenvolvidos, eles empregaram um mecanismo químico altamente detalhado MCM (do inglês *Master Chemical Mechanism*) em um modelo de

trajetória fotoquímico. O MCM compreende mais de 2.400 espécies químicas e mais de 7.100 reações químicas.

Além do POCP, Derwent *et al.* (1998) também apresentaram o PPCP, que é o potencial de formação de PAN fotoquímico (do inglês *Photochemical Peroxy Acetyl Nitrate Creation Potencial*), tomando como hidrocarboneto de referência propileno (propeno). O PAN, o O<sub>3</sub>, o aldeído, assim como outros oxidantes fotoquímicos, possuem ação tóxica, devido principalmente a sua capacidade de oxidar proteínas, lipídeos e outras substâncias químicas integrantes da célula, agravando assim a ação irritante de outros poluentes e intensificando inflamações e infecções do sistema respiratório, por isso a importância em analisar o potencial de formação de PAN além do O<sub>3</sub> (BÖHM, 2014).

Os POCPs e PPCPs para os hidrocarbonetos medidos nesta pesquisa estão na TABELA 1.

TABELA 1 - VALORES DOS POCPs E PPCPs PARA OS HIDROCARBONETOS ESTUDADOS, DETERMINADOS POR DERWENT ET AL. (1998).

Composto Orgânico	POCP	PPCP
Propileno	112,3	100
Acetileno	8,5	2,2
Etano	12,3	17,3
Metano	0,6	0,9
Propano	17,6	13,7
Formaldeído	51,9	14,8
n-Octano	45,3	42,9

FONTE: Derwent *et al.* (1998).

De acordo com o estudo de Derwent *et al.* (1998), para valores de POCP acima de 100, a formação de ozônio é favorecida com o aumento com das emissões de NO<sub>x</sub>. Em contrapartida, POCPs abaixo de 60 tendem a diminuir a formação de ozônio. Para a faixa de valores de POCPs entre 60-100 a variação é pequena com as emissões de NO<sub>x</sub>.

Os compostos orgânicos, quando na presença de  $\text{NO}_x$ , são responsáveis por uma série de reações fotoquímicas atmosféricas, que têm como uma das consequências, a baixa visibilidade atmosférica, fenômeno este conhecido como *smog* fotoquímico. As reações fotoquímicas podem formar compostos secundários, os quais são nocivos à saúde e ao meio ambiente.

### 3.6 FORMALDEÍDO

O formaldeído é um gás incolor em temperatura ambiente, seu odor é forte e característico, além de ser altamente inflamável. O formaldeído presente no ambiente tem duas possíveis origens: fontes naturais e antropogênicas. Ele pode ser formado naturalmente na troposfera durante a oxidação de hidrocarbonetos, os quais reagem com radicais de hidroxilas, ozônio e outros aldeídos, como intermediários de uma série de reações (OGA *et al.*, 2008).

O formaldeído é emitido principalmente por fontes veiculares (com destaque para aquelas sem presença de catalisadores), fumaça de cigarro, tintas, vernizes, etc, sendo a principal via de exposição inalatória a vapores irritantes para o nariz, garganta, pele e olhos (BAIRD, 2002).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o formaldeído foi classificado como carcinógeno humano, com base em evidências de câncer de nasofaringe em trabalhadores expostos por via inalatória (USEPA, 2000).

Os principais sintomas de exposição são: fraqueza, dor de cabeça, dor abdominal, sensação de ardor nos olhos e garganta, sede, depressão no sistema nervoso central, diarreia, vômitos, irritação, necrose das mucosas, palidez e dermatites (ABRANTES *et al.*, 2002).

### 3.7 DIÓXIDO E MONÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) tem um odor ligeiramente irritante, é incolor e mais denso do que o ar. Mesmo sendo um constituinte natural do ar, em elevadas concentrações pode se tornar perigoso.

As emissões de  $\text{CO}_2$  são provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis, podendo ser gerado também no processo de respiração aeróbica dos seres vivos.

Altas concentrações de  $\text{CO}_2$  podem levar à arritmia, desconforto, náuseas, perda de consciência, dor de cabeça, visão prejudicada e confusão mental. Em concentrações extremas pode levar à morte (IPCC, 2005).

O monóxido de carbono (CO) também é um gás inodoro, incolor e, principalmente, um gás tóxico, resultante da combustão incompleta do carbono contido no combustível em processos industriais e, nas emissões veiculares (CASTRO *et al.*, 2003).

O CO, quando inalado, é absorvido rapidamente pelos pulmões e combina-se com a hemoglobina. Esta combinação diminui a capacidade de transporte de  $\text{O}_2$ . Além disso, o CO possui uma capacidade 300 vezes maior que a do  $\text{O}_2$  a aderir-se à hemoglobina, sendo associado com a mortalidade por infarto do miocárdio (CASTRO *et al.*, 2003).

### 3.8 DIÓXIDO DE ENXOFRE

O dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é um composto formado pela reação do oxigênio com o enxofre contido nos combustíveis industriais (óleos combustíveis) ou automotivos (óleo diesel e gasolina). O  $\text{SO}_2$  é um dos principais responsáveis pela formação da chuva ácida. Ele pode reagir com outras substâncias presentes no ar, formando partículas de sulfato, que são

responsáveis pela redução de visibilidade na atmosfera e contribuem para a formação de material particulado (CETESB, 2010).

Em baixas concentrações, este poluente pode provocar espasmos dos músculos lisos dos bronquíolos pulmonares. Já em altas concentrações, causa aumento da secreção na mucosa das vias aéreas superiores, provocando inflamação intensa nessa região (CETESB, 2008). Além disso, o SO<sub>2</sub> apresentou uma relação com mortes por infarto do miocárdio na cidade de São Paulo (SHAROVSKY *et al.*, 2004), e uma perda no peso de nascituro (WANG *et al.*, 1997).

### 3.9 EMISSÕES VEICULARES

O Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, coordenado pelo IBAMA, foi criado através da Resolução nº 18 de 06 de maio de 1986, do CONAMA, com o principal objetivo de reduzir as emissões dos principais poluentes veiculares. Dessa maneira, o programa definiu os primeiros limites de emissão para veículos leves, e contribuiu para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR.

Em 28 de outubro de 1993, a lei nº 8.723 dispôs sobre a obrigatoriedade de controle de emissão dos poluentes de origem veicular, influenciando no desenvolvimento de novas tecnologias por parte dos fabricantes de motores e autopeças, exigindo combustíveis menos poluidores e que veículos, tanto nacionais quanto importados, passassem a atender aos limites estabelecidos.

A principal base do PROCONVE é a certificação de protótipos veiculares, o que exige das montadoras conceitos de projetos que assegurem baixo potencial poluidor aos veículos novos, além de uma taxa de deterioração das emissões ao longo de sua vida útil tão baixa quanto possível. Os limites de controle definidos pelo programa são divididos em classes de veículos levando

em conta seu Peso Bruto Total - PBT, sendo que as fases (classificadas em L para veículos leves e P para veículos pesados) vêm sendo implantadas segundo cronogramas diferenciados. Atualmente o programa encontra-se nas fases L6 para veículos leves e P7 para veículos pesados.

Para veículos pesados o CONAMA através da Resolução nº 8, de 31 de agosto de 1993, estabeleceu os limites máximos de emissões de poluentes para motores de veículos pesados novos, nacionais e importados. Na TABELA 2 podemos verificar as fases de implementação, juntamente com a correlação ao método do sistema europeu para controle de emissões gasosas em veículos pesados, denominado de “Euro”, datas de vigência no Brasil, limites de emissões para CO, HC, NO<sub>x</sub> e MP, e alterações no teor de enxofre do combustível.

TABELA 2 - LIMITES DAS EMISSÕES PARA VEÍCULOS PESADOS A DIESEL (g/kWh)

PROCONVE	EURO	CO	HC	NO <sub>x</sub>	MP	Vigência	Teor de enxofre(ppm)
Fase I (P1)	Sem especificação	14,00	3,50	18,00	-	1989 a 1993	-
Fase II (P2)	Euro 0	11,20	2,45	14,40	0,60	1994 a 1995	3.000 a 10.000
Fase III (P3)	Euro 1	4,90	1,23	9,00	0,40 ou 0,70	1996 a 1999	3.000 a 10.000
Fase IV (P4)	Euro 2	4,00	1,10	7,00	0,15	2000 a 2005	3.000 a 10.000
Fase V (P5)	Euro 3	2,10	0,66	5,00	0,10 ou 0,13	2006 a 2008	500 a 2.000
Fase VI (P6)	Euro 4	1,50	0,46	3,50	0,02	2009 a 2012	50
Fase VII (P7)	Euro 5	1,50	0,46	2,00	0,02	A partir de 2012	10

FONTE: PROCONVE, 2012.

Na FIGURA 1 podemos observar um panorama global das especificações de emissões, destacando o desenvolvimento dos países e em que fase esta em relação aos padrões de emissão, juntamente com o desenvolvimento de melhorias para reduzir as emissões. Para os países pertencentes ao MERCOSUL, podemos observar que estão em diferentes especificações, representando assim um grande dificuldade no transporte rodoviário.

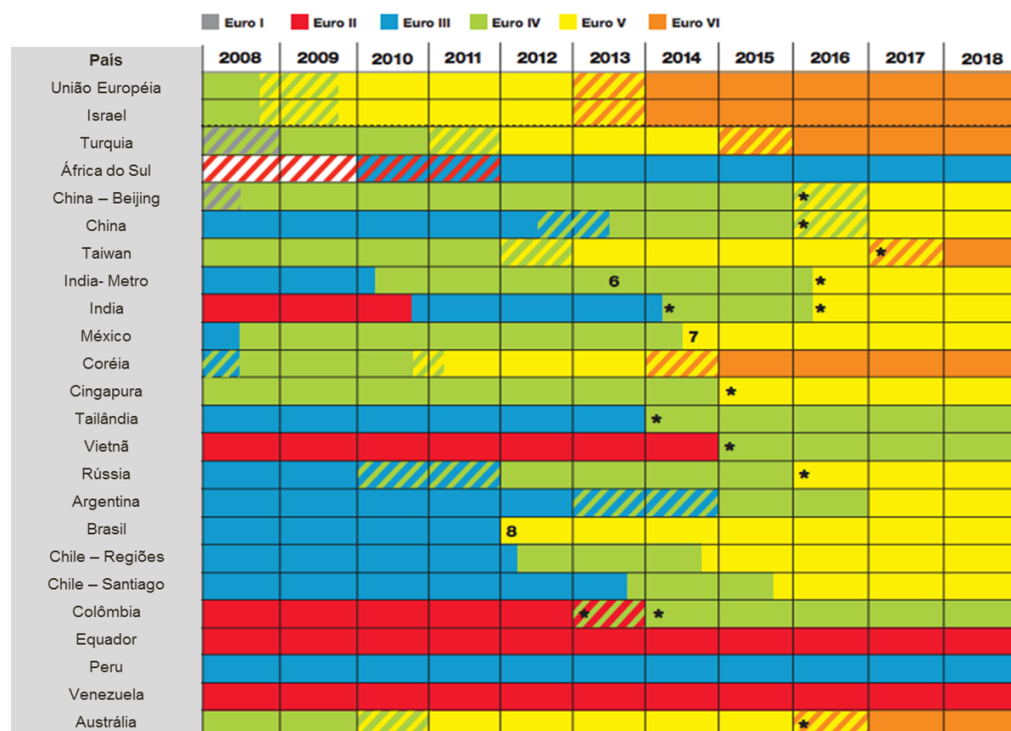


FIGURA 1 - PANORAMA GLOBAL DAS EMISSÕES.

No Brasil, de acordo com o artigo 15 da Resolução CONAMA nº 315, de 29 de outubro de 2002, ficam estabelecidos os limites máximos de emissões de poluentes e suas respectivas datas de implantação, conforme a TABELA 3, para motores destinados a veículos automotores pesados, nacionais e importados, segundo o ciclo padrão de ensaio, Ciclo Europeu em Regime Constante (ESC) e Ciclo Europeu de Resposta em Carga (ELR), podendo ser dispensados parcial ou totalmente os motores e veículos especiais, que não possam ser utilizados para o transporte urbano e rodoviário, e veículos movidos a gás natural, mediante decisão motivada pelo IBAMA.

No caso do diesel, foi estabelecido o limite de emissões P-6, equivalente ao Europeu Euro IV. Também na TABELA 3 estão os limites de emissões para a Fase P-7 PROCONVE, estabelecidos na Resolução CONAMA nº403, publicada em 12 de novembro de 2008, equivalente ao Euro V.



TABELA 3 - VALORES LIMITES - ENSAIOS ESC E ELR

<b>Data de atendimento</b>	<b>Monóxido de Carbono (g/kWh)</b>	<b>Hidrocarbonetos Totais (THC) (g/kWh)</b>	<b>Óxidos de Nitrogênio (g/kWh)</b>	<b>Material Particulado (g/kWh)</b>	<b>Opacidade (ELR) m<sup>-1</sup></b>
A partir de 1/jan/2006 (PROCONVE P-5)	2,1	0,66	5,0	0,10 ou 0,13*	0,8
A partir de 1/jan/2009 (PROCONVE P-6)	1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
A partir de 1/jan/2012 (PROCONVE P-7)	1,5	0,46	2,0	0,02	0,5

\* para motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm<sup>3</sup> e rotação à potência nominal superior a 3000/min.

FONTE: Resolução CONAMA nº 315, de 29 de outubro de 2002.

Os ciclos de testes de emissões em motores são constituídos de sequencias de velocidade e condições de carga no motor, executadas através de um dinamômetro, sendo divididos em estacionários e transiente (MAJEWSKI; KHAIR, 2006). Na Resolução CONAMA nº 315, de 29 de outubro de 2002, define-se:

Ciclo E.L.R. - denominado Ciclo Europeu de Resposta em Carga - ciclo de ensaio que consiste numa sequência de quatro patamares a rotações constantes e cargas crescentes de dez a cem por cento, para determinação da opacidade da emissão de escapamento;

Ciclo E.S.C - denominado Ciclo Europeu em Regime Constante - consiste de um ciclo de ensaio com 13 modos de operação em regime constante ou estacionário, com a sequencia definidas por diferentes condições de carga, velocidade do motor e operado durante o tempo previsto para cada modo de operação. As emissões são medidas para cada uma das condições,

sendo o resultado final a média ponderada de todos os modos do teste, expressos em g/kWh

Ciclo E.T.C. - denominado Ciclo Europeu em Regime Transiente - ciclo de ensaio que consiste de 1800 modos transientes, a cada segundo, simulando condições reais de uso (CONAMA, 2002). O ciclo transiente ETC, além das informações de ciclos estacionários, possibilita a simular diferentes padrões de condução, tais como o urbano, rural e rodoviário. Majewski e Khair (2006) aponta que este ciclo foi desenvolvido em duas variantes, uma para dinamômetros e outra para teste e homologação de motores.

### 3.10 MOTOR DIESEL

O primeiro motor Diesel a funcionar de forma eficiente foi apresentado em 1893, por Rudolf Diesel, na Alemanha. O motor era caracterizado pela utilização de pistões em um motor de combustão interna, utilizando a compressão e injeção do combustível no processo de combustão.

O motor diesel ou de ignição por compressão funciona segundo o seguinte ciclo de operação (MWM, 2013):

1. Admissão: durante o qual ar puro (sem combustível) é admitido para dentro do cilindro, com a válvula de aspiração aberta.
2. Compressão: durante o qual o ar é comprimido, elevando a temperatura acima do ponto de ignição do combustível, com as duas válvulas fechadas.
3. Combustão: ocorre a injeção do combustível em um regime que possibilita a combustão sob pressão constante, onde é expandido até Ponto Morto Inferior (PMI), com as duas válvulas fechadas.
4. Escape: durante o qual o êmbolo expulsa de dentro dos cilindros os gases resultantes da queima, estando aberta a válvula de descarga. A FIGURA 2 ilustra estas quatro etapas.

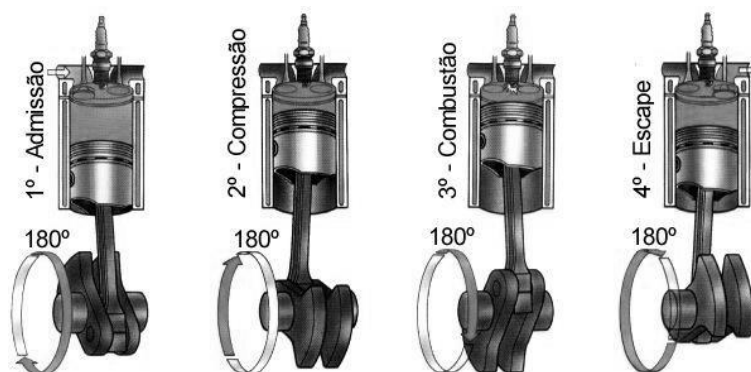
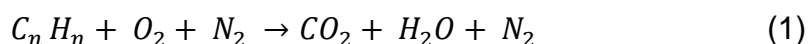


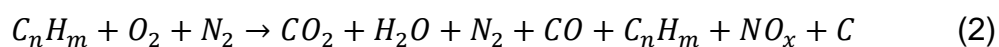
FIGURA 2 - FUNCIONAMENTO DE MOTOR DIESEL. FONTE: MWM (2013)

O processo de combustão é uma reação química exotérmica entre o combustível e o comburente, usualmente o ar atmosférico composto basicamente de nitrogênio (78%) e oxigênio (21%). Os combustíveis utilizados podem estar na fase líquida ou de vapor. Como resultado da combustão obtém-se, além da energia, gases que podem ou não ser poluentes. Os gases do processo de combustão podem ser gerados pela combustão completa ou incompleta dos combustíveis.

A combustão completa significa que, a quantidade ar admitido no sistema, forneceu oxigênio suficiente para a total combustão do combustível, tendo como produto da reação dióxido de carbono ( $CO_2$ ), água ( $H_2O$ ) e nitrogênio ( $N_2$ ), conforme a equação (1) abaixo:



A exaustão de gases de motores de combustão interna contém várias substâncias poluentes, como: óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) originados da combustão incompleta influenciados pela própria eficiência da combustão ou da origem/qualidade do combustível utilizado, conforme descrito na equação (2).



Para motor Diesel a formação de CO e HC, podem ser influenciadas pela mistura ar/combustível, conhecida como zona de mistura pobre e rica do

combustível. A zona de mistura pobre é caracterizada pela baixa quantidade de combustível e excesso de ar na câmara de combustão, onde o processo de combustão é lento, potencializando a oxidação parcial do combustível, levando à formação de aldeídos e CO. Para as zonas ricas ocorre um excesso de combustível e baixa quantidade de ar, onde fragmentos de combustível não se misturam adequadamente com o ar ou, mesmo que isso aconteça o tempo de permanência na câmara de combustão não é suficiente para que ocorra a combustão completa, ocasionando formação excessiva de CO e HC (QUEIRÓS, 2011).

No processo de combustão a formação de  $\text{NO}_x$ , que define o conjunto de emissões de NO e  $\text{NO}_2$ , pode ocorrer através de três mecanismos, são eles: térmico, imediato e do combustível, os quais contribuem para as emissões globais de  $\text{NO}_x$ .

De acordo com Palash *et al.* (2013), o mecanismo de formação de  $\text{NO}_x$  térmico ocorre a temperaturas superiores a 1700 K. Nesta temperatura, o  $\text{N}_2$  e o  $\text{O}_2$ , reagem através de uma série de reações (3), (4) e (5), conhecidas como mecanismo de Zeldovich. Este mecanismo de formação é altamente dependente de elevadas temperaturas.



Palash *et al.* (2013) apontam que, teoricamente, o mecanismo de formação térmico depende de dois fatores principais: a temperatura e a concentração dos reagentes. A razão que torna este mecanismo dependente de elevadas temperaturas está relacionado à sua elevada energia de ativação para a quebra da ligação da molécula de  $\text{N}_2$  (3). Por outro lado, a reação (4) requer a presença de elevadas concentrações de oxigênio, estando associado também as elevadas temperaturas devido à energia necessária para a quebra da molécula de  $\text{O}_2$ . A reação (5), apesar de necessitar de elevada energia de ativação, exige a presença de radical hidroxila (OH), que também está

associado a zonas de elevadas temperaturas, além de ocorrer majoritariamente devido à sua instabilidade e localização desses radicais.

O mecanismo imediato, conhecido também como mecanismo de Fernimore (FERNANDO *et al.*, 2006), ocorrem preferencialmente nas zonas ricas dos combustíveis, envolvendo reações de  $N_2$  e HC. Este mecanismo dá origem a compostos de HCN (cianeto de hidrogênio) que são convertidos em compostos intermediários potencializando a formação de  $NO_x$ , de acordo com as reações (6) e (7):



Posteriormente, o N formado é oxidado, de acordo com as reações (4) e (5), originando o  $NO_x$ .

O mecanismo do combustível envolve a formação de NO a partir do N presente na composição do combustível, onde se combina com o excesso de  $O_2$  na câmara de combustão. A principal via de formação de  $NO_x$  é através de produtos intermediários contendo nitrogênio, tais como: HCN,  $NH_3$ , NH ou CN, podendo ser oxidadas posteriormente, contribuindo assim para a formação de  $NO_x$  (FERNANDO *et al.*, 2006).

Na combustão dos motores Diesel, o ar é comprimido até uma relação de volume de 12 a 22, o combustível líquido é borrifado no cilindro próximo ao ponto morto superior (PMS) do pistão. Com a elevada temperatura e pressão dos gases contidos no interior do cilindro, durante a injeção do combustível algumas reações químicas são inicializadas, porém de forma lenta, antes que apareça uma chama ou um aumento de pressão mensurável, este período é chamado de atraso de ignição (OBERT, 1971).

O atraso de ignição é o tempo decorrido pelos atrasos físico e químico. O atraso físico é o tempo entre o começo da injeção e o momento favorável para o início das reações químicas. Neste período o combustível é atomizado, vaporizado, misturado com o ar e elevado a temperatura. O atraso químico deve-se à reação começar lentamente e depois acelera-se até que se verifica a

ignição (OBERT,1971). No esquema abaixo o processo de combustão nos motores diesel FIGURA 3.

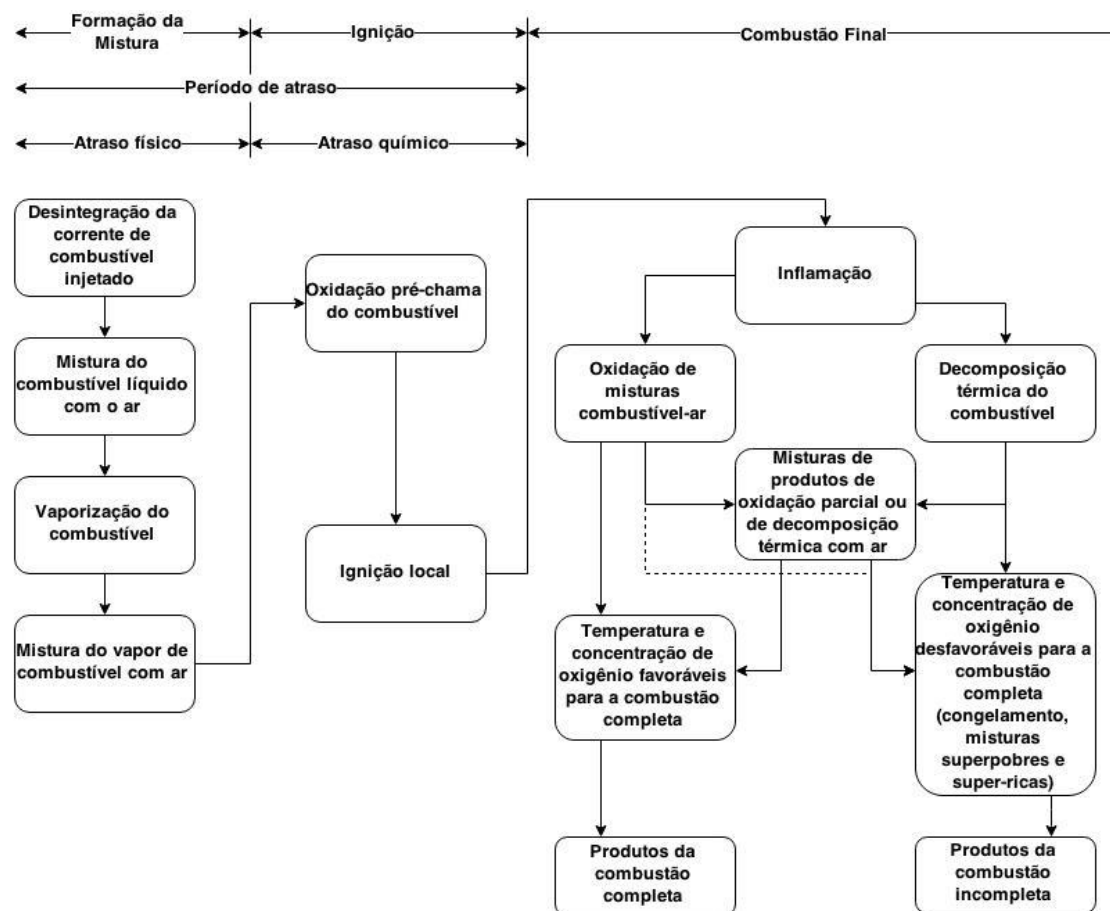


FIGURA 3 -. ESQUEMA NO PROCESSO DE COMBUSTÃO NO MOTOR DIESEL.  
FONTE: OBERT (1971).

De acordo com Obert (1971), para combustíveis leves, o atraso físico é pequeno, enquanto que para combustíveis pesados, viscosos, o atraso físico pode ser o fator controlador. Esse atraso pode ser reduzido grandemente com o aumento da pressão de injeção e a turbulência do ar para facilitar a homogeneização do jato.

### 3.11 COMBUSTÍVEIS

#### 3.11.1 Diesel

O diesel é um combustível obtido através da destilação do petróleo bruto, constituído basicamente por hidrocarbonetos e aditivos específicos para aumentar o desempenho. O óleo diesel é mais denso do que o querosene e pode ser destilado na faixa entre 250 e 400 °C, sendo utilizado principalmente em veículos rodoviários (automóveis, furgões, ônibus e caminhões) para transporte de cargas e de passageiros, em pequenas embarcações, na indústria, na geração de energia, em máquinas para a construção civil e agrícolas, bem como nas locomotivas (PETROBRAS, 2013).

Veículos a diesel são importantes fontes de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e Material Particulado (MP) (NELSON *et al.*, 2008). Entretanto, eles apresentam uma maior economia em relação a veículos de passageiros movidos a gasolina (ZERVAS *et al.*, 2006). Estes aspectos, acrescidos ao baixo custo do combustível, têm resultado na grande popularidade do carro a diesel (SONG *et al.*, 2000).

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através da Resolução Nº 65, de 09.12.2011 - DOU 12.12.2011, define quatro versões diferentes de diesel automotivos, de acordo com o teor de enxofre presente no combustível.

- Óleo diesel S10: combustíveis com teor de enxofre máximo de 10 mg/kg;
- Óleo diesel S50: combustíveis com teor de enxofre máximo de 50 mg/kg;
- Óleo diesel S500: combustíveis com teor de enxofre máximo de 500 mg/kg;
- Óleo diesel S1800: combustíveis com teor de enxofre máximo de 1800 mg/kg.

De acordo com a Comissão Europeia (2011), a comercialização de diesel na União Europeia consiste de S50 e S10. No Brasil, como resultado do PROCONVE, uma legislação foi estabelecida para reduzir a concentração de

enxofre nos combustíveis, e também implantar sistemas de pós-tratamento em veículos pesados a partir de 01 de janeiro de 2012. As propriedades dos combustíveis podem influenciar as emissões de poluentes, são elas: teor de enxofre, número de cetano, poder calorífico, viscosidade, massa específica e ponto de fulgor.

**Teor de enxofre:** Uma das diferenças entre os combustíveis diesel S50 e S10 é o seu teor de enxofre, o que afeta as emissões de partículas e também de  $\text{SO}_2$ . O enxofre é um elemento químico indesejável por acarretar desgaste do motor, depósito de carvão nos êmbolos e anéis, apesar de possuir poder lubrificante (PETROBRAS, 2013). O trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), formado durante o processo de combustão do diesel com o excesso de ar na câmara de combustão, pode afetar neste desgaste, podendo também unir-se com a água do sistema de exaustão formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), prejudicando a parte metálica do motor e poluindo o meio ambiente.

**Número de cetano:** O número de cetano é uma propriedade adimensional que atribui qualidade de ignição ao combustível, podendo estar entre 0 e 100. Ele também influencia no desempenho térmico do motor, isto é, no consumo de combustível (PETROBRAS, 2013). De acordo com Obert (1971), combustíveis parafínicos tem elevado número de cetano, propondo-se que a quantidade de parafinas contidas no combustível determinará a qualidade de ignição.

**Poder calorífico:** também chamado de calor de combustão representa o índice de energia contida nos combustíveis. De acordo com BOSCH (2005) combustíveis oxigenados, no caso os biocombustíveis (ésteres de ácido graxo), possuem poder calorífico menor do que os encontrados em hidrocarbonetos puros. Por esta razão, acaba ocorrendo uma maior injeção de combustível, ou seja, maior consumo, e conseqüentemente maior a emissão de poluentes, quando utilizado o biocombustível.

**Viscosidade:** a viscosidade do combustível é um ponto determinante no comportamento do motor, pois se refere ao tempo necessário para uma quantidade de fluido escoar através de um orifício sob ação da força da gravidade, podendo acarretar em problemas de desempenho e aumento de



picos de pressão de injeção, alterando assim a quantidade de combustível injetado no sistema, devido a variação da distribuição do diâmetro das partículas (PETROBRAS, 2013; OBERT, 1971).

**Massa específica:** altas densidades podem provocar aumento da emissão de MP, enquanto que densidades menores podem ocasionar perdas no desempenho do motor (BOSCH, 2005).

**Ponto de fulgor:** esta é outra propriedade importante que pode influenciar nas emissões veiculares, este corresponde à temperatura mais baixa do fluido que permite a formação de vapores inflamáveis (PETROBRAS, 2013; OBERT, 1971). O ponto de fulgor também indica a capacidade de ignição do combustível e a segurança em seu manuseio.

### 3.11.2 Biodiesel

Com o aumento da demanda e o custo do combustível na última década, a preocupação com problemas ambientais, tem se destacado a investigação do uso de combustíveis alternativos ao petróleo e seus derivados. Uma delas é o biodiesel, proveniente de massas biológicas renováveis, derivado de óleos vegetais e gordura animal (BAKEAS *et al.*, 2010), podendo ser utilizada em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, na geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

No Brasil, utiliza-se predominantemente o óleo de soja na produção de biodiesel, sendo determinado pela Lei Federal 11.097 de 2005 um percentual de 5% de biodiesel no óleo diesel de petróleo até 2013 e atualmente este percentual é de 7%. Na Resolução ANP 15 de 17 de julho de 2006 foram estabelecidas regras de comercialização, especificações da mistura e padrões de qualidade do biodiesel.

Segundo estudos realizados por Bakeas *et al.* (2011), a utilização do biodiesel mostra uma efetiva redução das emissões de gases regulamentados

(HC, MP e CO). Em contrapartida, ocorre um incremento nas emissões de NO<sub>x</sub>, que pode ser atribuído às características e às propriedades físico-químicas do biodiesel, condições do motor e modo de operação (TURRIO-BALDASSARI *et al.*, 2004; KARAVALAKIS *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2010; GODOI *et al.*, 2015).

Quimicamente o biodiesel é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos, sendo obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina.

Segundo Graboski e McCormick (1998), o caráter químico dos combustíveis de biodiesel é diferente do diesel, uma vez que sua composição consiste principalmente em ésteres, em comparação com o caráter parafínico e aromático de diesel. Como resultado, o biodiesel apresenta diferentes propriedades físicas, tais como o elevado número de cetano, menor temperatura de combustão, maior viscosidade, maior ponto de fulgor (KOUSOULIDOU *et al.*, 2010) e concentração de oxigênio (KARAVALAKIS *et al.*, 2008).

Devido às características físico-químicas semelhantes ao diesel, o biodiesel pode ser utilizado misturado ao óleo diesel em proporções que não necessitem de significantes adaptações em motores diesel. Para representar esta proporção é utilizada uma nomenclatura BX, onde B representa Biodiesel e, o X é a porcentagem em volume de Biodiesel na mistura. Por exemplo, o B5, B7 e B20 são combustíveis com concentração de 5%, 7% e 20% de Biodiesel (puro), respectivamente.

### 3.12 SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO SCR

Sistemas de pós-tratamento de gases são normalmente introduzidos depois de esgotados os recursos para o controle de poluentes tóxicos via

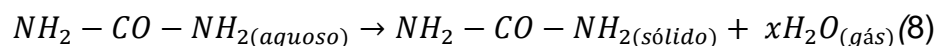
aperfeiçoamento do próprio motor de combustão (sistema de injeção eletrônica, dos componentes do motor, sistema de arrefecimento, etc). Isto ocorre no intuito de atender às exigências dos limites de emissões de gases tóxicos, que estão cada vez mais restritivos, fazendo-se necessário o aprimoramento dos sistemas de controle e do processo de combustão, implantando assim um dispositivo externo ao motor usando um catalisador.

Um dos sistemas de pós-tratamento desenvolvidos para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  foi a Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction* – SCR), que é o mais utilizado por sua eficiência, seletividade e economia. De acordo com Koebel *et al.* (2000), a emissão gasosa regulamentada de veículos movidos a diesel é mais de 90% composta por NO. Entretanto, a utilização do SCR pode reduzir este valor, por consistir em injeção de uma solução aquosa à base de ureia.

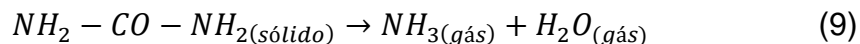
No Brasil, o motor que emprega o sistema SCR utiliza uma solução de ureia chamada Arla 32, que na Europa é denominada AdBluee, nos Estados Unidos DEF – *Diesel Exhaust Fluid*. ARLA é a abreviação de **A**gente **R**edutor **L**íquido de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) **A**utomotivo. O número 32 refere-se ao nível de concentração da solução (32,5%) em água desmineralizada, que atua nos sistemas de exaustão como agente redutor de emissões de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ).

O agente redutor é incolor, límpido, seu manuseio é seguro, pois não é explosivo, nem inflamável, sendo classificado como produto de categoria de risco mínimo no transporte de fluidos. O Arla 32 não é um combustível, nem um aditivo de combustível (PETROBRAS, 2014). O abastecimento desta solução no automóvel é feito separadamente do diesel, em um tanque específico para o produto (SCR, 1997; FERNANDO *et al.*, 2006).

O funcionamento do sistema SCR ocorre somente com a injeção da solução de ureia no sistema de exaustão do veículo. A solução aquosa de ureia é nebulizada no sistema, onde devido à elevada temperatura dos gases de escape a água contida na solução é evaporada, tendo como produto final a ureia, como pode ser observado na reação (8):

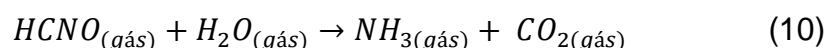


A ureia se decompõe, formando amônia e ácido isocianídrico na fase estável.

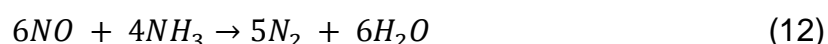
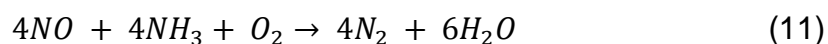


Segundo MANAVELLA, 2012, esta decomposição pode ocorrer através de dois processos: por hidrólise quando o vapor de água é o agente para a decomposição; e por termólise, quando a elevada temperatura dos gases é o agente para a decomposição.

Posteriormente, o ácido isocianídrico é oxidado pela água originada do processo de combustão, formando amônia e CO<sub>2</sub>:



Dentro do SCR, com temperaturas entre 200 °C e 450 °C, a amônia (NH<sub>3</sub>) reage com os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), liberando nitrogênio (N<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) conforme as reações (11) e (12) (MANAVELLA, 2012):



A FIGURA 4 mostra uma configuração típica de sistema SCR, e as principais etapas de reações, assim que os gases de escape percorrem os elementos do sistema.

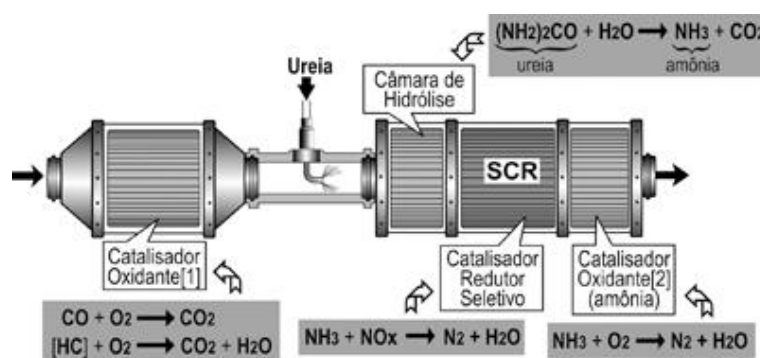


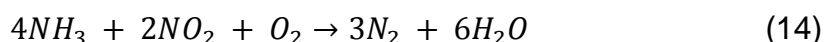
FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM SISTEMA SCR. FONTE: MANAVELLA, 2012.

O sistema de pós-tratamento atua nas emissões de CO, HC residual, parte do material particulado e NO (favorecendo a conversão em nitrogênio livre no sistema). O vapor de água resultante é utilizado, na câmara de

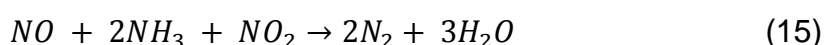
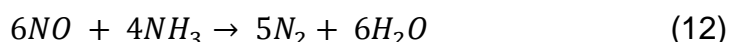
hidrólise, para decompor a ureia injetada em amônia e dióxido de carbono. Para que a hidrólise ocorra completamente, a temperatura dos gases deve ser superior a 170 °C (MANAVELLA, 2012).



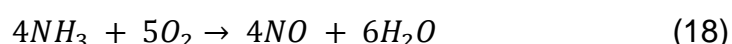
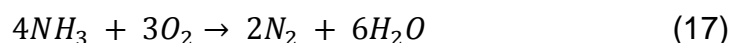
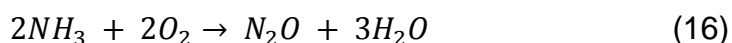
No catalisador SCR, a amônia reage com o NO<sub>2</sub> para a formação de nitrogênio livre (N<sub>2</sub>) e água (MANAVELLA, 2012):



De acordo com MAJEWSKI (2005), as seguintes reações também ocorrem no sistema SCR:



Nos sistemas de pós-tratamento SCR, podem ocorrer reações indesejáveis (não seletivas e competitivas) com o oxigênio, ocasionando emissões secundárias ou a produção inapropriada da amônia. As reações de oxidação parcial da amônia podem gerar óxido nitroso ou nitrogênio elementar, como indicado nas reações (17) e (18). Para a oxidação completa da amônia, o produto é a formação de monóxido de nitrogênio, conforme reação (18) (MAJEWSKI, 2005):



A reação da amônia com o dióxido de nitrogênio produz nitrato de amônia, representada pela equação (19). Esta reação por ser exotérmica, ocorre a baixas temperaturas (abaixo de 100 – 200 °C). O produto desta reação pode ser depositado nos poros do catalisador, o que conduz a uma inatividade temporária (KOEDEL *et al.*, 2002).



Esta reação pode ser evitada se a temperatura sempre estiver acima de 200 °C, e também minimizada pelo fornecimento exato de amônia ao sistema para a reação estequiométrica com o NO<sub>x</sub> (razão de 1:1 mol) (MAJEWSKI, 2005).

Quando o combustível contém alto teor de enxofre, como no caso do diesel brasileiro, SO<sub>2</sub> pode ser oxidado para SO<sub>3</sub> e reagir com H<sub>2</sub>O formando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em outra reação, NH<sub>3</sub> reage com SO<sub>3</sub> para formar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e

$NH_4HSO_4$ , segundo as equações (20) e (21), que se depositam e degradam o catalisador, a tubulação e o equipamento de análise. Em baixas temperaturas de exaustão, geralmente abaixo de 250 °C, a deposição do sulfato de amônio pode levar à passivação do catalisador SCR (MAJEWSKI, 2005).



### 3.13 TRABALHOS REALIZADOS SOBRE EMISSÕES VEICULARES

Os processos de combustão, especialmente os relacionados a emissões veiculares, têm significativa contribuição para a poluição do ar em ambientes urbanos. Um estudo mostrou o efeito destas partículas para a saúde humana e também para o meio ambiente (POPE; DOCKERY, 2006). A partir dele, outros estudos relacionados com padrões de emissões veiculares vêm sendo realizados para controle de gases legislados e não legislados, tendo como objetivo principal a análise de diferentes combustíveis, com e sem a utilização do sistema de pós-tratamento de gases SCR e Recirculação De Gases de Exaustão (EGR, do inglês *Exhaust Gas Recirculation*). Na TABELA 4 encontramos um resumo de alguns trabalhos realizados com emissões veiculares.

TABELA 4 - RESUMOS DE TRABALHOS RELACIONADOS A EMISSÕES VEICULARES.

PESQUISADORES	ESPECIFICAÇÕES DO MOTOR	CICLO DE ENSAIO	COMBUSTÍVEL	SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO	EMISSIONES
Turrio- Baldassari <i>et al.</i> (2004)	Euro II	ECE R49	Diesel (teor de enxofre de 300 ppm) Biodiesel (20% de biodiesel de colza)	-----	THC, CO, NO <sub>x</sub> , MP, SOF (Fração solúvel orgânica), HPA, Nitro-HPA
Karavalakis <i>et al.</i> (2008)	Euro II	NEDC	Diesel com baixo teor de enxofre Biodiesel de soja.	-----	CO, HC, MP, NO <sub>x</sub> , HPA, Nitro-HPAs, Compostos carbonílicos, SOF
Borrás <i>et al.</i> (2009)	-----	Real	Diesel (sintetizados com 5, 10,15% de conteúdo aromático) Biodiesel de colza	-----	HPA, Compostos policíclicos particulados.
Bakeas <i>et al.</i> (2010)	Euro IV	NEDC Artemis	Biodiesel (10, 20 e 30%misturados no diesel) Diesel com baixo teor de enxofre	-----	CO <sub>2</sub> , MP, HC, CO, NO <sub>x</sub>
Bermúdez <i>et al.</i> (2010)	Euro IV	NEDC	Fisher Tropsch (FT)-produzido através da transformação de um gás em líquido Biodiesel	-----	NO <sub>x</sub> ,CO, HC, CO <sub>2</sub> , HCHO, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Bakeas <i>et al.</i> (2011)	Euro IV	NEDC Artemis	Biodiesel (soja,palma e óleos usados em fritura) misturados com diesel baixo teor de enxofre		MP, HC, CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , HPA
Fontaras <i>et al.</i> (2011)	Euro III	NEDC Artemis	Biodiesel de algodão,girassol e colza	-----	CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , MP, HC Aldeídos e cetonas
Chin <i>et al.</i> (2012)	Euro V	Real	Diesel baixo teor de enxofre Biodiesel de soja (B20)	DPF EGR DOC	CO, CO <sub>2</sub> , MP, NO <sub>x</sub> , NMHC, COV
Karavalakis <i>et al.</i> (2012)	Euro III	NEDC	Diesel com diferentes teores de enxofre		NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , HC, Aldeídos e cetonas, HPA, Nitro-HPA
Hallquist <i>et al.</i> (2013)	Euro III Euro V	Real	Diesel GNC( gás natural comprimido)	SCR EGR DPF	NO <sub>x</sub> , CO, HC, MP, NO <sub>2</sub>

Pode-se notar que trabalhos de quantificação de emissões de motores para veículos pesados, equipados com sistema de pós-tratamento SCR utilizando combustíveis alternativo e diesel, são menos numerosos do que para motores menores equipados com catalisador e DPF. Dentre os trabalhos citados, podem ser encontrados resultados para motores de pequeno e médio porte, e utilizando outros ciclos de ensaio para detecção de emissões oriundas destes motores.

Com a implantação da tecnologia de pós-tratamento de gases SCR no Brasil, referente a Fase 7 do PROCONVE, análises das emissões de escape provenientes do uso de tal tecnologia são necessárias. Existem estudos (KOEBEL *et al.*, 2002; NOVA *et al.*, 2009; FURFORI *et al.*, 2010; MIQUEL *et al.*, 2010) que comprovam a eficiência deste sistema de pós-tratamento na redução das emissões de NO<sub>x</sub>, porém evidências da emissão de novos compostos tóxicos e não legislados existem e precisam ser analisadas com cautela. Portanto, o objetivo deste estudo é preencher a lacuna existente na literatura com relação às emissões de compostos legislados e não legislados devido ao uso de tecnologias de pós-tratamento de gases de escape e de combustíveis alternativos.



## 4 METODOLOGIA

Este trabalho faz parte do projeto: Inventário da emissão do material particulado proveniente de Diesel e Biodiesel Brasileiro: Estudos em um banco de provas de motores, coordenado pelo Prof<sup>o</sup> Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi, vinculado ao Departamento de Engenharia Ambiental, e tem como área de estudo Poluição Atmosférica. Este trabalho conta ainda com a participação de alunos de iniciação científica e mestrado, tendo parceria com o Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos - LCAUT localizado na UFPR, Laboratório de Emissões Veiculares – LEME, localizado no LACTEC (Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento), onde estão sendo realizados testes de bancada para um motor com especificações Euro V, utilizando tecnologia de pós-tratamento SCR, para diferentes combustíveis (diesel e frações de biodiesel), em parceria com a PETROBRAS.

### 4.1 Motor utilizado

O motor utilizado para a realização dos ensaios tem especificações Euro V com sistema SCR, equivalente à estabelecida na fase P7 do PROCONVE, em que uma das principais metas é reduzir em cerca de 60% as emissões de NO<sub>x</sub> e em até 80% as emissões de partículas.

Este modelo de motor possui cabeçotes individuais com 4 válvulas por cilindro, sistema de injeção “*Common Rail*” com 1800 bar, freio motor “*powerbrake*”. Este motor pode ser utilizado em caminhões leves, médios e pesados, micro-ônibus e ônibus. A TABELA 5 mostra as especificações do motor.

TABELA 5 - ESPECIFICAÇÕES DO MOTOR.

Especificações		Motor		
Emissões	Euro V "Heavy Duty"/PROCONVE P7			
Configuração	4 cilindros em linha			
Válvulas/Cilindro	4			
Cilindrada	4,8 litros			
Diâmetro x Curso	105 x 137 mm			
Sistema de Combustão	Injeção direta			
Sistema de Injeção	Common Rail Eletrônico			
Aspiração	Turbo WG –Intercooler			
Potência	150 cv (110,3 kW) 2.200 rpm	165 cv (121,3 kW) 2.200 rpm	190 cv (139,7 kW) 2.200 rpm	
Torque	550 Nm (56 kgf.m) 1.200 ~ 1.600 rpm	600 Nm (61 kgf.m) 1.200 ~ 1.600 rpm	720 Nm (73 kgf.m) 1.200 ~ 1.600 rpm	
Peso Seco	426 Kg			
Sistema pós-tratamento	SCR			
Dimensões (A x C x L)	900 x 975 x 826 mm			
Combustível	Diesel (teor de enxofre menor que 10 ppm)			

FONTE: Fabricante.

#### 4.2 Dinamômetro AVL

O dinamômetro de motores consiste de um motor elétrico controlado por um sistema computadorizado. Sua função é gerar carga para o motor em teste, por meio de corrente elétrica, de maneira similar a um motor elétrico. Fazem parte ainda do conjunto, uma célula de carga e um medidor de rotações. Embora de construção complexa, seu funcionamento é simples. O operador pode ajustar a faixa na qual pretende trabalhar, define padrões como torque e rotação, e o sistema de controle mantém estas condições possibilitando as medições de desempenho do motor.

A bancada também permite simular acíves ou carga, pois o dispositivo de acoplamento possui um freio que pode ser hidráulico ou eletromagnético e atua sobre o volante de motor (ROSSETTI, 2013).

O dinamômetro utilizado é da marca AVL com capacidade de potência 440 kW, torque de 2334 Nm e rotação de 6000 rpm, operando com o ciclo ESC. A FIGURA 5 mostra foto da amostragem em bancada utilizando o dinamômetro, com o motor acoplado.



FIGURA 5 - DINAMÔMETRO E MOTOR UTILIZADOS NA PESQUISA.

#### 4.3 Analisador FTIR

O analisador utilizado é o de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) multicomponentes que mede vários componentes gasosos pré-calibrados em sincronia de tempo. O FTIR usado é do modelo AVL SESAM (do inglês *System for Emission Sampling And Measurement*) i60 FT.

O FTIR consiste em um equipamento de detecção através de medida de absorção de energia ao nível molecular. Quando um fóton de radiação

eletromagnética, no caso o infravermelho, se encontra com uma molécula, ele pode ser absorvido ou não. Quando absorvido o fóton de radiação infravermelha de determinadas frequências, ocorre uma modificação na amplitude da vibração da molécula, favorecendo assim a modificação quântica (CONSTANTINO, 2006).

A vibração das moléculas ocorre em determinada frequência, assim como as ligações dos átomos de uma molécula. Estas frequências são comparadas com valores de referência para a identificação final da molécula. Mas, neste sistema não é gerado apenas um espectro de radiação, e sim um espectro complexo composto pela soma de várias ondas de frequências e intensidades diferentes. A transformada de Fourier realiza cálculos matemáticos que permitem a determinação das frequências e intensidades que a compõem, produzindo interferograma (separação da radiação infravermelha em dois feixes que percorrem diferentes distâncias, encontrando-se posteriormente, mas com diferenças de fase devido aos caminhos percorridos) (CONSTANTINO, 2006).

Na FIGURA 6 tem-se um esquema de funcionamento do equipamento.

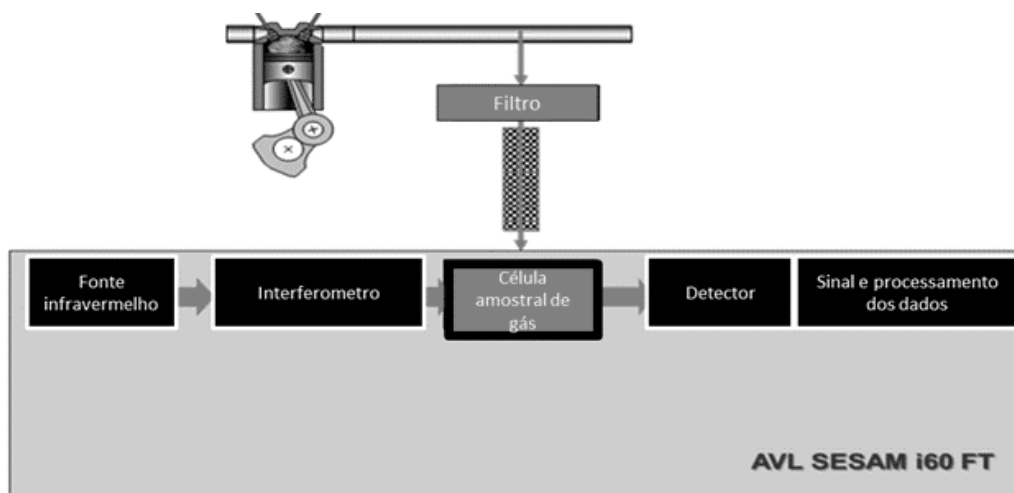


FIGURA 6 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO FTIR. FONTE: AVL (fabricante)

O SESAM FT i60 pode detectar diversos componentes, desde componentes convencionais do GEE (gases do efeito estufa), hidrocarbonetos

e gases específicos emitidos pelo sistema SCR. Na TABELA 6 são apresentados os poluentes analisados neste estudo, juntamente com dados de precisão (ppm) e limite de detecção do equipamento (ppm) fornecido pela AVL.

TABELA 6 - POLUENTES ANALISADOS NESTE ESTUDO, JUNTAMENTE COM DADOS DE PRECISÃO (ppm) E LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO (ppm) FORNECIDO PELA AVL.

Poluente	1 Hz FTIR MDC* (ppm)	Limite do equipamento (ppm)
NMHC	25	0 – 10000
NO <sub>x</sub>	2,5	0 – 10000
MECHO	5,0	0 – 3000
SO <sub>2</sub>	2,5	0 – 1000
CO <sub>2</sub>	200	0 – 200000
CO	1,0	0 – 100000
HCD	25	0 – 10000
NO	2,5	0 – 10000
NO <sub>2</sub>	1,0	0 – 1000
N <sub>2</sub> O	1,0	0 – 1000
NH <sub>3</sub>	0,5	0 – 1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,5	0 – 1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10	0 – 1000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	5,0	0 – 1000
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,5	0 – 1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,0	0 – 1000
AHC	2,5	0 – 1000
CH <sub>4</sub>	0,5	0 – 1000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,0	0 – 1000
HCHO	1,0	0 – 1000
COS	0,5	0 – 100
NC <sub>8</sub>	0,5	0 – 1000
HCN	1,0	0 – 500

\*MDC (concentração mínima detectável). FONTE: AVL (fabricante)

Para este estudo, as medidas são expressas na unidade de g/kWh, ou seja, diferente da fornecida pelas especificações do equipamento. Para

comparação dos resultados foi necessária a conversão das unidades de (ppm) para (g/kWh).

Esta conversão ocorreu para o cálculo de precisão (p), onde D é a densidade do poluente, M é a média aritmética (28 amostras) do gás de exaustão para cada ciclo (kg/h), totalizando 13 ciclos,  $\alpha$  a ponderação de cada ciclo e P a média da potência ponderada por amostragem (28 amostras):

$$p_{\left(\frac{g}{kWh}\right)} = \frac{\sum_{13}^1 (p_{1Hz} (ppm) * D * M * \alpha)}{P} \quad (22)$$

E para o range do equipamento (R) a conversão ocorreu da seguinte maneira:

$$R_{\left(\frac{g}{kWh}\right)} = \frac{\sum_{13}^1 (R_{ppm} * D * M * \alpha)}{P} \quad (23)$$

Os dados obtidos a partir destas conversões podem ser observados na TABELA 7. Estes dados foram utilizados durante o estudo para comparação e análise dos resultados obtidos.

TABELA 7 – POLUENTES, PRECISÃO E LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO.

Poluente	Precisão g/kWh	Limite do equipamento g/kWh
NMHC	0,1	53,2
NO <sub>x</sub>	0,03	112,80
MECHO	0,05	32,41
SO <sub>2</sub>	0,04	15,72
CO <sub>2</sub>	2,2	2159,3
CO	0,007	687,306
HCD	0,1	53,2
NO	0,02	73,63
NO <sub>2</sub>	0,01	11,30
N <sub>2</sub> O	0,01	10,80
NH <sub>3</sub>	0,002	4,179
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,02	6,88
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,1	10,3
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0,07	13,26
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02	6,38
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,007	7,370
AHC	0,01	5,32
CH <sub>4</sub>	0,002	3,938
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,01	10,81
HCHO	0,007	7,363
COS	0,007	1,474
NC <sub>8</sub>	0,01	28,01
HCN	0,007	3,316



#### 4.4 PROCEDIMENTO DE ENSAIO E ANÁLISE

O procedimento de ensaio e análise utilizado foi baseado em uma sequência de 13 pontos conhecido como ciclo de ensaio ESC, sendo realizada amostragem de acordo com as especificações apresentadas na Diretiva 1999/96/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de dezembro de 1999.

##### 4.4.1 Ciclo de ensaio ESC

O ciclo de ensaio ESC determina as emissões de componentes gasosos emitidos pelo motor a ser testado. Os testes devem ser conduzidos com o motor montado em uma bancada, e devidamente conectado a um dinamômetro e ao analisador FTIR, com uma sequência de 13 modos em estado estacionário. A norma brasileira que rege a análise e determinação do gás de escape, para os três ciclos, é a ABNT NBR 15634.

Durante a sequência prescrita de condições de operação do motor aquecido, são amostradas as emissões provenientes do escape de motor a diesel. O número de modos de velocidade e potência caracteriza a operação típica de um motor a diesel. Durante cada modo a concentração de cada poluente, o fluxo de exaustão e a potência devem ser determinados, e os valores medidos devem ser ponderados.

As velocidades do motor são declaradas pelo fabricante e definidas como segue abaixo:

- A alta velocidade  $n_{hi}$  deve ser determinada calculando 70% da potência líquida máxima declarada  $P(n)$ .

- A baixa velocidade  $n_{lo}$  deve ser determinada calculando 50% da potência líquida máxima declarada  $P(n)$ .
- As velocidades A, B e C devem ser calculadas como segue:

$$\text{Velocidade A} = n_{lo} + 25\% (n_{hi} - n_{lo})$$

$$\text{Velocidade B} = n_{lo} + 50\% (n_{hi} - n_{lo})$$

$$\text{Velocidade C} = n_{lo} + 75\% (n_{hi} - n_{lo})$$

O ciclo de 13 pontos deve ser realizado seguindo as especificações da velocidade, carga, fator de ponderação e tempo para cada ciclo, conforme TABELA 8. Os ensaios devem ser executados em ordem, devendo ser respeitado o seu tempo de duração em cada ciclo, assim como a carga do motor e a rotação associada.

TABELA 8 - ESPECIFICAÇÕES DO CICLO EUROPEU EM REGIME CONSTANTE.

Modo	Velocidade	Porcentagem de Carga	Fator de Ponderação	Tempo de Duração (min.)
1	parado	-	0,15	4
2	A	100	0,08	2
3	B	50	0,10	2
4	B	75	0,10	2
5	A	50	0,05	2
6	A	75	0,05	2
7	A	25	0,05	2
8	B	100	0,09	2
9	B	25	0,10	2
10	C	100	0,08	2
11	C	25	0,05	2
12	C	75	0,05	2
13	C	50	0,05	2

FONTE: Diretiva 1999/96/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de dezembro de 1999.

\*A, B, C correspondem as velocidades para cada ciclo, de acordo com os seguintes equações: Velocidade A =  $n_{lo} + 25\% (n_{hi} - n_{lo})$ ; Velocidade B =  $n_{lo} + 50\% (n_{hi} - n_{lo})$ ; Velocidade C =  $n_{lo} + 75\% (n_{hi} - n_{lo})$

#### 4.4.2 Procedimento de ensaio e análise

As emissões de escape de um motor Euro V abastecido com combustíveis S50 (teor máximo de enxofre de 50 ppm), S10 (teor máximo de enxofre de 10 ppm) e B20 (mistura de 80% de diesel S10, com 20% de biodiesel de soja), ativando ou não o sistema SCR foram realizadas de forma on-line. Com a utilização do SCR foram realizados ao menos três ensaios para cada combustível e condições pré-estabelecidas. Antes de cada teste, o motor foi aquecido por 20 minutos com o combustível de teste para que fossem descartadas interferências do combustível anterior.

#### 4.5 Análises estatísticas.

Um problema muito comum nas pesquisas experimentais, devido à quantidade de amostras, é comparar diversos tratamentos para determinar quais, eventualmente, produzem maiores resultados. Quando os dados obtidos são muito próximos, não sendo possível distinguir suas diferenças, faz-se necessária uma análise estatística para investigar tais diferenças. O método comumente utilizado é a Análise de Variância (ANOVA) (MONTGOMERY, 2013).

A ANOVA trabalha com duas hipóteses,  $H_0$  chamada de hipótese nula, representando que não existe uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos níveis do fator e a hipótese alternativa  $H_1$ , representando que ao menos dois níveis do fator diferem entre si e, quando válida rejeita-se a hipótese nula (MONTGOMERY, 2013).

Com a rejeição da hipótese nula, é necessário realizar uma próxima etapa da análise estatística, conhecida como testes de comparações múltiplas que permitem identificar as diferenças entre os pares das médias específicas ou em combinações lineares das médias.

O Teste de Tukey, teste de comparação múltipla, é utilizado para muitas situações práticas onde deseja-se comparar somente as médias duas a duas, testando todos os possíveis pares de médias dos tratamentos para verificar quais diferem entre si. Este teste pode ser aplicado tanto para dados balanceados (igual número de amostras), como não balanceados (números de amostras diferentes). Para dados não balanceados o teste de Tukey é modificado e é chamado por vários escritores de teste de Tukey-kramer. O Teste de Tukey-kramer não é exato, mas é minimamente conservativo devido ao menor valor real para a taxa de erro da família, comparada com o intervalo de confiança. Este método tem se mostrado eficaz, no sentido que apresentará intervalos menores que qualquer outro método de comparação múltipla de uma etapa (DUNNETT, 1980).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões obtidas deste trabalho. Os resultados são apresentados na forma de tabelas e gráficos no corpo do texto, sendo apresentadas as média das emissões de cada composto individualmente, assim como os respectivos desvios. Os resultados foram discutidos entre os diversos tipos de ensaios realizados, bem como com base na literatura aberta, disponível até o momento.

### 5.1 COMBUSTÍVEIS

As propriedades físico-químicas dos combustíveis utilizados nos experimentos estão indicadas na TABELA 9.

TABELA 9 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS DIESEL S50 E S10, E BIODIESEL B20, ANALISADAS ANTERIORMENTE AOS EXPERIMENTOS.

<b>Propriedades</b>	<b>S50</b>	<b>S10</b>	<b>B20</b>
Enxofre, mgkg <sup>-1</sup>	24	4	6
Número de cetano derivado	49	54	51
Ponto de fulgor (°C)	58	44	70
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	2,6	3,0	3,2
Massa específica a 20 °C (kgm <sup>-3</sup> )	835	830	848

FONTE: LACAUT.

Para maior clareza na apresentação e discussão dos resultados, optou-se por apresentar cada poluente de forma independente, como segue: Compostos Nitrogenados (6.2), subdivididos em: Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) (6.2.1) e Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O) e Amônia (NH<sub>3</sub>) (6.2.2); Hidrocarbonetos (HC) (6.3); Óxidos de Carbono (CO e CO<sub>2</sub>) e Óxidos de Enxofre (SO<sub>2</sub>) (6.4).

## 5.2 COMPOSTOS NITROGENADOS

A média das emissões para os compostos nitrogenados, com e sem a utilização do SCR para os combustíveis S50, S10 e B20, são apresentados na TABELA 10.

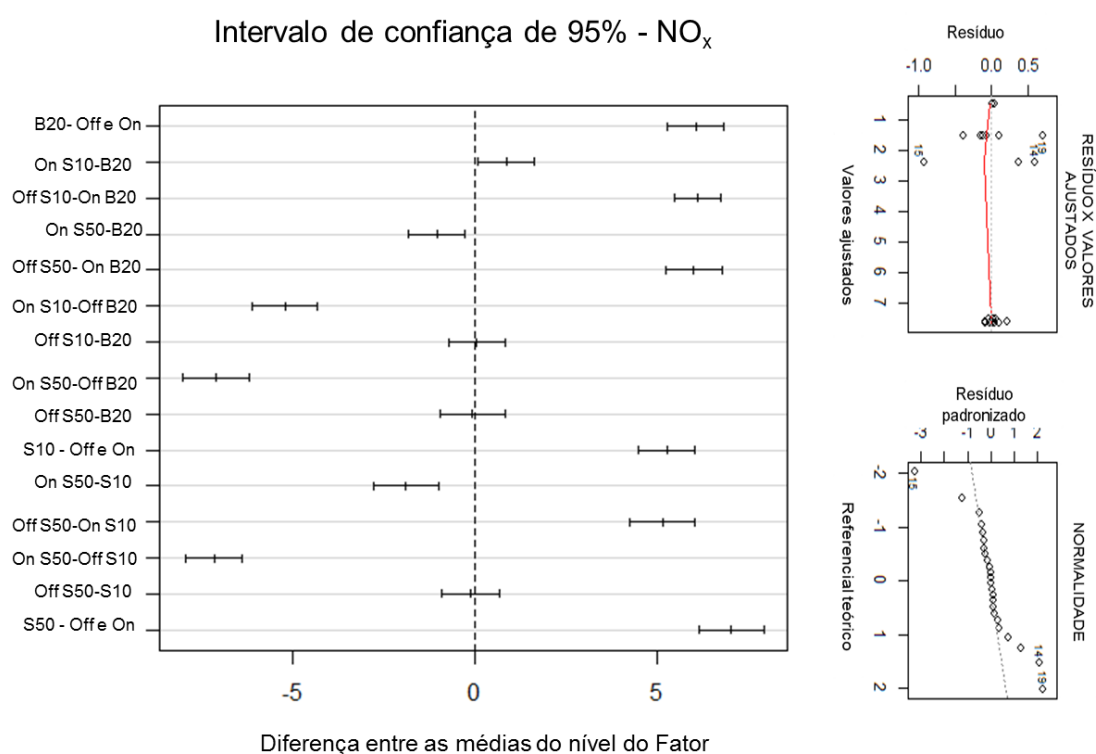
TABELA 10 - MÉDIA DAS EMISSÕES (g/kWh) PARA COMPOSTOS NITROGENADOS COM E SEM O SISTEMA SCR, UTILIZANDO OS COMBUSTÍVEIS S50, S10 E B20.

Poluente (g/kWh)	S50- SCR (N =3)	S50 (N =3)	S10 –SCR (N =3)	S10 (N =6)	B20-SCR (N =6)	B20 (N =3)
NO <sub>x</sub>	0,52 ± 0,02	7,55± 0,04	2,41 ± 0,82	7,66 ± 0,07	1,56 ± 0,38	7,61 ± 0,17
NO	0,34 ± 0,01	4,89 ± 0,02	1,48± 0,51	4,84 ± 0,03	0,98 ± 0,24	4,76 ± 0,07
NO <sub>2</sub>	<L.D.	0,06 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,26 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,31 ± 0,07
N <sub>2</sub> O	0,0434 ±0,0003	0,0133±0,0001	0,0438 ± 0,0039	0,0127 ± 0,0005	0,0605 ± 0,0080	0,0128± 0,0007
NH <sub>3</sub>	0,0652 ± 0,018	0,0043 ± 0,0021	0,0069 ± 0,0027	0,0017± 0,0008	0,0055 ± 0,001	0,0008±0,0007

NOTA: Média ± Desvio Padrão; <L.D. : abaixo do limite de detecção; N = número de amostras utilizadas para o cálculo da média e desvio padrão.

Baseado nos resultados da Tabela 10, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) para determinar a existência de diferença significativa entre os combustíveis com o sistema SCR ligado e desligado. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa R (R CORE TEAM, 2014). Para garantir a validade dos resultados da ANOVA, foi necessário analisar os gráficos de probabilidade normal dos resíduos, conforme FIGURA 7.

FIGURA 7 - GRÁFICO DE NORMALIDADE, HOMOGENEIDADE E TESTE DE TUKEY PARA  $\text{NO}_x$ .



A análise do resíduo apresentou distribuição normal, paramétrica e homogênea das variâncias amostrais para as amostras de compostos nitrogenados, com nível de confiança de 95%. Com a análise do resíduo, os resultados da ANOVA, que indicaram a existência de ao menos uma diferença significativa entre os dados, são considerados válidos.



Para determinar quais situações (tratamentos) apresentam médias com diferença estatisticamente significativa, considerando-se os diversos combustíveis e a ativação ou não do SCR, foi empregado o Teste de Tukey-kramer utilizado quando o tamanho das amostras é diferente, ou seja, com dados não balanceados. Este teste consiste na comparação das médias amostrais, duas a duas, considerando um nível de confiança de 95% (DUNNETT, 1980).

Os resultados do teste de Tukey foram apresentados no ANEXO 1, através dos gráficos do intervalo de confiança para as diferenças entre as médias. Segundo o gráfico do teste de Tukey, se o intervalo de confiança de 95% contiver o ponto zero, pode-se afirmar que não existe uma diferença significativa entre as médias analisadas. Em contrapartida, o intervalo de confiança que não contém o ponto zero, indica que tem-se uma diferença estatisticamente significativa entre as médias. Para identificar qual comparação do Teste de Tukey-kramer apresentou maiores valores, deve-se, então, analisar as médias apresentadas na TABELA 10.

Na TABELA 11, indica-se as comparações que foram consideradas para este estudo, juntamente com o resultado final do teste de Tukey-kramer. O X mostra as comparações onde com 95% de confiança, não se pode afirmar que existe diferença significativa entre as médias. O – representa os valores que estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento. No caso dos resultados que apresentaram diferença significativa, foi indicado qual a comparação que apresentou a maior emissão média.

TABELA 11 - RESULTADO FINAL DO TESTE DE TUKEY PARA COMPOSTOS NITROGENADOS.

COMPARAÇÕES	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
B20 SCR Off-SCR On	SCR Off	SCR Off	SCR Off	X	SCR On
SCR On S10-B20	S10	X	S10	X	B20
SCR On S50-B20	B20	B20	-	S50	B20
SCR Off S10-B20	X	X	X	X	X
SCR Off S50-B20	X	X	B20	X	X
S10 SCR Off-SCR On	SCR Off	SCR Off	SCR Off	X	SCR On
SCR On S50-S10	S10	S10	-	S50	X
SCR Off S50-S10	X	X	S10	X	X
S50 SCR Off-SCR On	SCR Off	SCR Off	-	SCR On	SCR On

Os resultados da TABELA 11 indicam que as emissões médias de compostos nitrogenados com o sistema SCR ligado e desligado, para todos os combustíveis estudados, apresentaram diferenças estatisticamente significativas, com exceção do NO<sub>2</sub> utilizando o diesel S50, que esteve abaixo do limite de detecção do equipamento, e da NH<sub>3</sub> utilizando os combustíveis S10 e B20, que não apresentou diferenças estatisticamente significativas. Frente a estes resultados, compreende-se que as emissões de compostos nitrogenados sofrem influencia do sistema SCR e das propriedades dos combustíveis, o que será discutido posteriormente.

### 5.2.1 Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>, NO e NO<sub>2</sub>)

Vários compostos à base de nitrogênio são formados durante a combustão de um motor Diesel, em particular o NO e NO<sub>2</sub>, que afetam a saúde e o meio ambiente. A formação de NO<sub>x</sub> no motor depende de outros fatores, além do processo de combustão, como: disponibilidade de oxigênio, elevadas temperaturas e carga do motor (LOPES *et al.*, 2014).

Neste trabalho foi observado que as emissões destes compostos podem ser influenciadas de duas maneiras: motor (combustão e sistema de pós-tratamento) e propriedades dos combustíveis.

Os resultados obtidos utilizando-se o sistema SCR, mostraram redução nas emissões de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), com os combustíveis utilizados, como pode ser observado nas FIGURAS 8, 9 e 10.

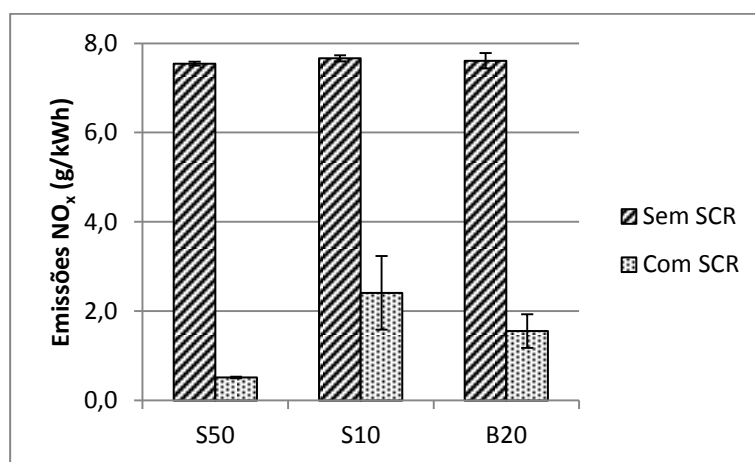


FIGURA 8 - EMISSÕES DE  $\text{NO}_x$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

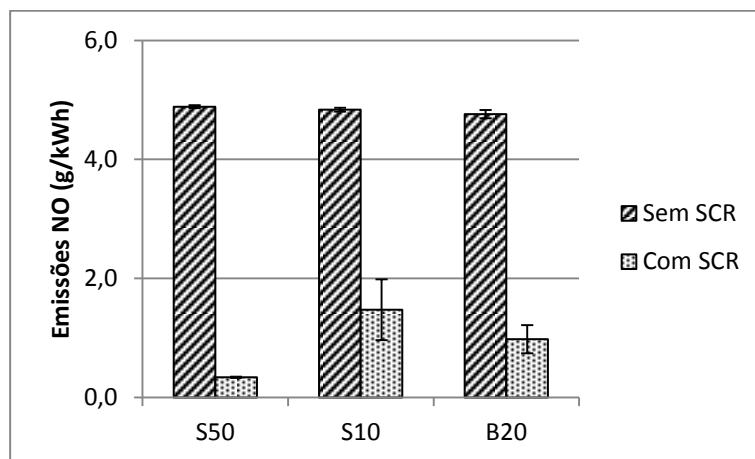


FIGURA 9 - EMISSÕES DE  $\text{NO}$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

As emissões de  $\text{NO}_2$  para o diesel S50 apresentaram emissões abaixo do limite de detecção do equipamento, e não foram representadas, FIGURA 10. Para os combustíveis S10 e B20, o uso do SCR reduziu significativamente ( $p < 0,05$ ) as emissões de  $\text{NO}_2$ .

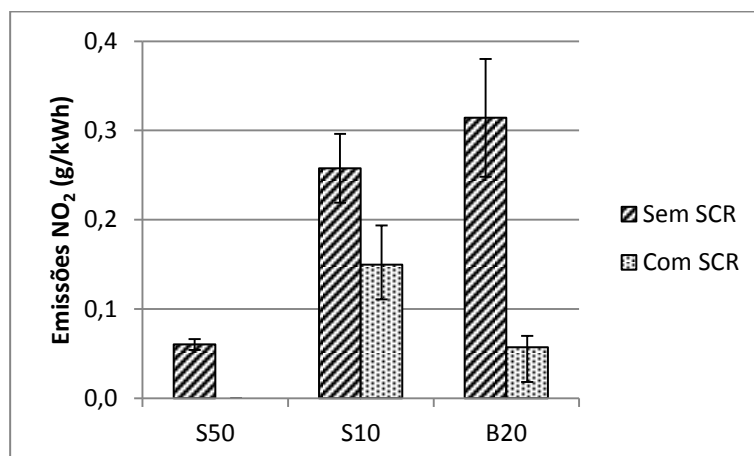


FIGURA 10 - EMISSÕES DO  $\text{NO}_2$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

Como pode ser observado nas FIGURAS 8, 9 e 10, a utilização dos combustíveis S50, S10 e B20, com o sistema SCR, reduziram as emissões de óxidos de nitrogênio, enfatizando a eficácia do sistema de pós-tratamento utilizado. A utilização do SCR com o diesel S50, apresentou eficácia na redução de óxidos de nitrogênio superior a 90%, o que está de acordo com o estudo de Karikalan e Chandrasekaran (2013), que enfatizaram a eficiência do sistema SCR na redução das emissões de  $\text{NO}_x$ , podendo chegar a valores superiores a 90%.

Os resultados mostram que a utilização do sistema SCR, reduziu as emissões de óxidos de nitrogênio, provavelmente devido aos mecanismos de formação destes compostos (PALASH *et al.*, 2013). Como citado anteriormente, a formação de  $\text{NO}_x$ , pode ocorrer por três mecanismos principais, sendo o principal contribuinte para as emissões globais de  $\text{NO}_x$  o mecanismo térmico (FERNANDO *et al.*, 2006).

O mecanismo térmico ocorre a elevadas temperaturas, aproximadamente 1700 K. Este processo de elevação de temperaturas ocorre durante a combustão no motor diesel, onde o ar (composto basicamente de 78% de N e 21% de O) é comprimido atingindo elevadas temperaturas para a ocorrência da ignição do combustível e posteriormente a combustão, onde a elevada energia contida no sistema ocorre o favorecimento da formação de  $\text{NO}_x$ . Como pode ser observado através do Teste de Tukey-kramer, as emissões de  $\text{NO}_x$  e NO sem a utilização do SCR, para todos os combustíveis, não apresentaram uma diferença significativa com nível de confiança de 95%, sendo basicamente similares, o que aponta para o fato destes compostos serem formados durante a combustão do combustível e terem sido reduzidos no SCR.

O mecanismo imediato, conhecido também como mecanismo de Fernimore (FERNANDO *et al.*, 2006), ocorre preferencialmente nas zonas ricas dos combustíveis, envolvendo reações de  $\text{N}_2$  e HC. Este mecanismo dá origem a compostos de HCN (cianeto de hidrogênio) que são convertidos em compostos intermediários potencializando a formação de  $\text{NO}_x$ .

O mecanismo do combustível envolve a formação de NO a partir do N presente na composição do combustível, onde se combina com o excesso de  $\text{O}_2$  na câmara de combustão. A principal via de formação de  $\text{NO}_x$  é através de produtos intermediários contendo nitrogênio, tais como: HCN,  $\text{NH}_3$ , NH ou CN, podendo ser oxidadas posteriormente, contribuindo assim para a formação de  $\text{NO}_x$  (FERNANDO *et al.*, 2006).

A utilização da mistura biodiesel B20, com o SCR, apresentou redução nas emissões de óxidos de nitrogênio, mas em contrapartida, apresentou uma maior emissão em relação à utilização do diesel S50, com o sistema SCR ligado. Essas variações podem estar associadas a diversos fatores, como: tipo do motor, configuração, ciclo de trabalho, estratégias de injeção de combustível e controle de emissões, entre outros (HOEKMAN; ROBBINS, 2012). Para Chin *et al.* (2012), este aumento das emissões utilizando o biodiesel é vinculado às propriedades do combustível, tais como: densidade, número de cetano, entre outras; o que para a presente pesquisa através da TABELA 9 pode-se observar

pequenas diferenças entre as propriedades dos combustíveis utilizados, podendo assim influenciar no processo de combustão contribuindo para maiores emissões de óxidos de nitrogênio.

Como pode-se observar nos dados da TABELA 9, o B20 apresenta uma maior densidade dentre os combustíveis utilizados, sendo esta uma característica comum do biodiesel. Elevadas densidades e viscosidades, podem influenciar na atomização do combustível, favorecendo a distribuição desigual do combustível pulverizado na câmara de combustão, interferindo assim na mistura ar/combustível. Com um poder calorífico cerca de 12% menor do que o diesel e a injeção do mesmo volume de combustível durante a operação, o biodiesel favorece a formação de uma mistura pobre na câmara de combustão, a qual é caracterizada pelo excesso de ar e falta de combustível, favorecendo significativamente a formação de  $\text{NO}_x$ .

Além das características e propriedades já citadas, outras duas propriedades são importantes nas emissões de óxidos de nitrogênio: o número de cetano e a volatilidade, que segundo Fernando *et al.* (2006) são as mais importantes.

O número de cetano está associado com a qualidade de ignição do combustível. De acordo com OBERT (1971) a elevada cetanagem do combustível está relacionada com a quantidade de parafinas (ligações simples entre as moléculas) contidas no combustível, proporcionando assim melhor qualidade de ignição. Para o presente estudo, a mistura biodiesel B20 apresentou número de cetano ligeiramente maior do que o diesel S50, o que foi observado também no estudo de Mueller *et al.* (2009). Nos motores a diesel, o atraso de ignição é o tempo decorrido entre o início da injeção e início da combustão (PALASH *et al.*, 2013). Este atraso é o tempo requerido para que ocorra a pulverização, o aquecimento e a evaporação do combustível; sua mistura com o ar e ainda sua auto-ignição. Quanto menor este atraso, melhor é a qualidade de ignição do combustível, pois o hexadecano (conhecido como cetano) possui uma baixa temperatura de auto-ignição, consequentemente potencializado uma menor emissão de  $\text{NO}_x$ . Como observado, o diesel S10 apresentou um maior número de cetano, mas em contrapartida dentre os

combustíveis estudados apresentou maiores emissões de  $\text{NO}_x$ , este fato pode estar relacionado com os mecanismos de formação de  $\text{NO}_x$ , térmico, imediato e do combustível, contribuindo assim para as emissões globais de  $\text{NO}_x$ .

Outra diferença importante entre biodiesel e diesel é o teor de oxigênio presente em suas composições. O biodiesel apresenta cerca de 10-12% mais oxigênio do que o diesel, significando maiores emissões de  $\text{NO}_x$  (LOPES *et al.*, 2014), devido a maior disponibilidade de oxigênio na câmara de combustão.

As emissões de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_x$ ) podem indiretamente influenciar no aquecimento global, por meio da formação do ozônio troposférico (que na estratosfera é benéfico para barrar a radiação UV, mas ao nível do solo é tóxico podendo causar danos a saúde e ao meio ambiente) e da chuva ácida. Os óxidos de nitrogênio são importantes precursores na formação do ozônio, através das seguintes reações (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997):



A resolução CONAMA nº 315 do PROCONVE-P7 estabeleceu para o ciclo ESC, limite de 2,0 g/kWh para as emissões de  $\text{NO}_x$ . Os resultados obtidos para o diesel S10, com SCR, neste estudo mostraram-se acima dos limites estabelecidos pela resolução, estando abaixo com a utilização do diesel S50 e a mistura B20. Frente a estes resultados, fica evidente a eficiência do sistema SCR no decréscimo das emissões de óxidos de nitrogênio, especialmente o  $\text{NO}_x$ .

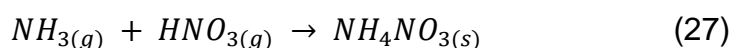
Tendo como seu principal objetivo as reduções nas emissões de  $\text{NO}_x$ , o sistema SCR mostrou-se eficiente. No entanto, a sua utilização pode gerar ou aumentar as emissões de outros poluentes que não são legislados, como as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ .

### 5.2.2 Amônia (NH<sub>3</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)

A amônia é um importante gás da atmosfera. As reações na atmosfera de amônia com os ácidos sulfúrico e/ou nítrico geram partículas secundárias de sulfato de amônio e nitrato de amônio, respectivamente (KARAVALKIS *et al.*, 2012), podendo também participar na nucleação de novas partículas (LIGGIO *et al.*, 2011).

A amônia é altamente solúvel em água e é, portanto, facilmente absorvida pelo solo e pela vegetação. A amônia e seus sais têm grande impacto sobre o meio ambiente, sendo responsável pela modificação do balanço radiativo terrestre, podendo também reduzir a visibilidade atmosférica. Estas substâncias causam a eutrofização do solo e das águas, mesmo em áreas mais remotas, tendo um efeito negativo sobre os ecossistemas sensíveis ao nitrogênio (RECHE *et al.*, 2012).

De acordo com Lee e Hieu (2013), a elevada concentração de NO<sub>x</sub> e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) na atmosfera favorecem a formação de sais de amônio. A elevada concentração do ácido nítrico contribui para o aumento da concentração de partículas e nitrato, através da reação de equilíbrio abaixo:



Esta reação de equilíbrio favorece a formação de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> na forma de aerossol, para temperaturas do ar inferiores a 15 °C. Apesar da amônia apresentar como uma de suas características, a elevada volatilidade, o aumento na sua emissão favorece a formação de partículas secundárias, que são responsáveis por alterações no meio ambiente (LEE; HIEU, 2013).

Até a década de 1920, os veículos não eram reconhecidos como uma importante fonte de emissão de amônia. No entanto, conforme reportado por Sutton *et al.* (1999), o transporte automotivo é a principal fonte de emissão de amônia não-agrícola. Sua emissão está relacionada à frota de veículos, já que um aumento da sua emissão ocorreu devido à introdução de veículos equipados com conversores catalíticos (PERRINO *et al.*, 2001).



Qualitativamente, os resultados deste trabalho apontaram maiores emissões de amônia quando se utilizando o sistema SCR, FIGURA 11. Porém, de acordo com os resultados obtidos do teste de Tukey (TABELA 11), as emissões se apresentaram estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) somente devido ao uso do diesel S50. A injeção da ureia no sistema SCR é constante, não possuindo regulação ou restrição da injeção da solução, levando assim a um excesso de amônia, também conhecido como escape de amônia (*ammonia slip*). Para os motores com especificação Euro VI, esta injeção já é controlada, devido à nova tecnologia que controlará a injeção de ureia no sistema de acordo com a relação torque/potência. A emissão de amônia neste estudo deve ser associada ao excesso de  $\text{NH}_3$  do sistema SCR em situações, do teste dos 13 pontos, onde a emissão dos compostos a serem neutralizados não é intensa.

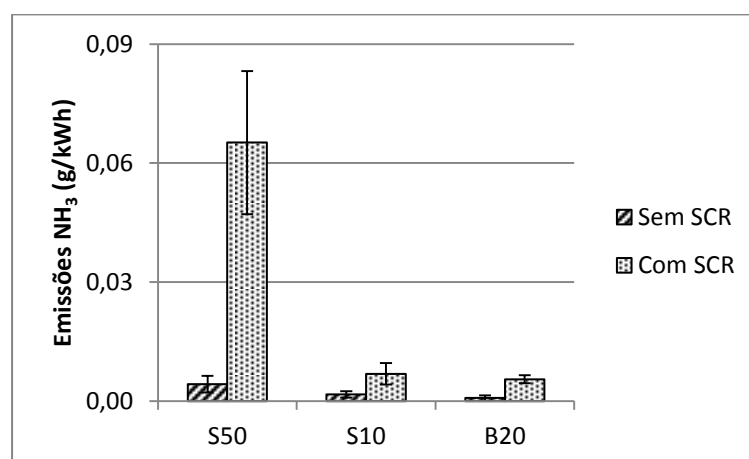


FIGURA 11 - EMISSÕES DO  $\text{NH}_3$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

Enquanto Jiang *et al.* (2010) afirmam que a questão do escape de amônia foi resolvida, os resultados indicam um aumento substancial das emissões de amônia devido ao uso do sistema SCR. Os resultados apontaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ), maiores emissões, para a utilização do diesel S50 quando comparado com o diesel S10 e biodiesel B20. A combinação do sistema SCR com o diesel S50 teve maior impacto nas emissões de  $\text{NH}_3$ , em

contrapartida menor emissão de  $\text{NO}_x$ . Este fato aponta a eficiência do sistema SCR em neutralizar as emissões de  $\text{NO}_x$ , mas aponta o excesso de amônia na etapa de catálise.

A utilização do biodiesel como visto anteriormente, pode ser influenciada de diversas formas, desde tecnologia do motor até ao seu funcionamento. Como pode ser observado, a emissão média de  $\text{NH}_3$  foi menor com o uso do B20 quando comparado ao uso do S50 ( $p < 0,05$ ). O SCR mostrou-se eficiente na redução de  $\text{NO}_x$ , e a quantidade de amônia injetada no sistema foi suficiente para neutralizar as emissões de óxidos de nitrogênio e apresentar uma menor emissão de escape da amônia.

As emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) quando utilizando o sistema SCR para todos os combustíveis estudados, sendo que a mistura biodiesel B20 apresentou a maior emissão (FIGURA 12).

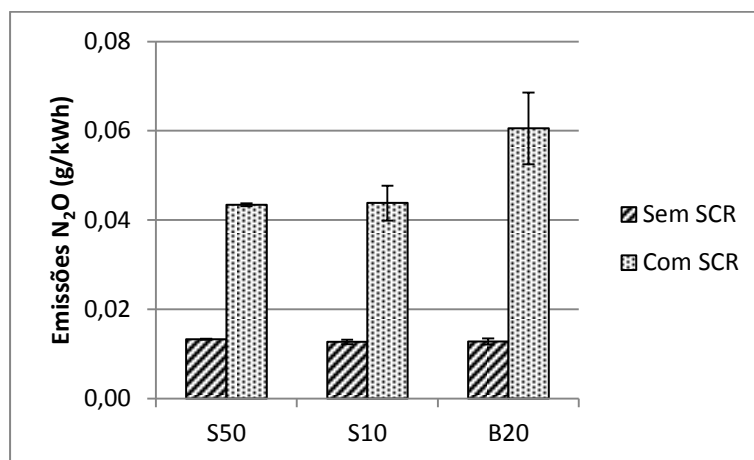
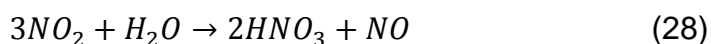


FIGURA 12 - EMISSÕES DO  $\text{N}_2\text{O}$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

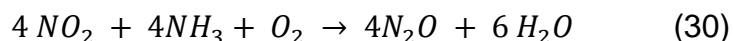
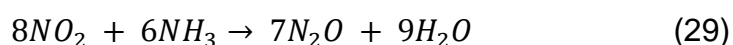
Estes resultados podem ser explicados pelos processos indesejáveis, que podem ocorrer no sistema SCR, incluindo várias reações competitivas, não seletivas com oxigênio, que podem produzir emissões secundárias, como (MAJEWSKI, 2005):



O  $\text{HNO}_3$ , conhecido como ácido nítrico pode ser formado após o processo de combustão no motor, onde o  $\text{NO}_2$  produto da combustão incompleta e interação entre outras moléculas, reagem com a água formando  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NO}$ , conforme reação (28) abaixo:



O  $\text{NO}_2$  presente nas reações de emissões veiculares é um dos precursores da formação de  $\text{N}_2\text{O}$ , através das seguintes reações (MAJEWSKI, 2005):



O  $\text{N}_2\text{O}$  tem recebido grande atenção da comunidade científica, por ser um gás de efeito estufa, contribuindo fortemente para a decomposição catalítica do  $\text{O}_3$  estratosférico e ter potencial de aquecimento global 310 vezes maior que o  $\text{CO}_2$ . A principal fonte de  $\text{N}_2\text{O}$  antropogênico é a agricultura, mas algumas preocupações surgiram devido ao novo sistema de pós-tratamento de gases de escape, por exemplo, as reações químicas no sistema SCR que podem produzir  $\text{N}_2\text{O}$  (WANG *et al.*, 2013), devido ao curto leito do catalisador que não é suficiente para neutralizar as emissões deste poluente, sendo a opção devido ao baixo custo de instalação.

### 5.3 HIDROCARBONETOS

As emissões de hidrocarbonetos (HC) são resultado da baixa qualidade de combustão, onde não são totalmente oxidados, resultando em combustão incompleta (BERMÚDEZ *et al.*, 2010). Neste estudo foram detectados através do FTIR os seguintes HC: metano ( $\text{CH}_4$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), propeno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 1,3-butadieno ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), hidrocarbonetos aromáticos

(AHC), propano ( $C_3H_8$ ), n-octano ( $C_8H_{18}$ ), os quais fazem parte dos HCD, e formaldeído (HCHO).

As emissões de  $C_2H_4$ ,  $C_4H_6$  e AHC (hidrocarboneto aromático), estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento. A baixa emissão de 1,3-butadieno pode representar um ponto positivo para os resultados deste estudo, uma vez que é considerada uma substância cancerígena, podendo causar danos ao DNA (RUCHIRAWAT *et al.*, 2010). Este hidrocarboneto é comumente encontrado nos gases de escape de veículos a diesel e gasolina, sendo de emissão dominante na malha rodoviária. Na pesquisa de Di *et al.* (2009), foi observado que a utilização do biodiesel reduziu as emissões de 1-3 butadieno, devido a maior oxigenação do biodiesel, acarretando uma combustão completa.

Os AHC nesta pesquisa não foram detectados pelo FTIR. No entanto, alguns deles são compostos tóxicos, tais como benzeno, tolueno e p-xileno, conhecidos coletivamente como BTEX (grupo de compostos formados pelos seguintes HC: benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), os quais podem afetar a saúde humana, mesmo em baixos níveis de concentração, ou abaixo do limite de detecção do FTIR. Estes compostos podem ser encontrados no ar em grandes cidades e, em conjunto com os alcenos, potencializam a formação de ozônio e de nitrato, sendo os isômeros do xileno um dos precursores da conversão de NO para  $NO_2$  (DI *et al.*, 2009), precursor na formação de ozônio troposférico.

As médias das emissões para os hidrocarbonetos, com e sem a utilização do SCR para os combustíveis S50, S10 e B20, são apresentadas na TABELA

TABELA 12 - MÉDIA DAS EMISSÕES (g/kWh) PARA HIDROCARBONETOS COM E SEM O SISTEMA SCR, UTILIZANDO OS COMBUSTÍVEIS S50, S10 E B20.

Poluente (g/kWh)	S50- SCR (N=3)	S50 (N=3)	S10 –SCR (N=3)	S10 (N=6)	B20-SCR (N=6)	B20 (N=3)
NMHC	0,1857±0,0004	0,1888±0,0002	0,1589± 0,0034	0,1348± 0,0031	0,1642 ± 0,0059	0,1359± 0,007
HCD	0,1878±0,0004	0,1917±0,0004	0,1613± 0,0033	0,1369± 0,0032	0,1665 ± 0,0059	0,1376 ± 0,007
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,0236±0,0002	0,0233 ± 0,0009	0,0058 ± 0,0012	0,0119±0,002	0,0132± 0,003	0,0138±0,0004
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,0120±0,0003	0,0142±0,0003	0,0122±0,0004	0,0125±0,0008	0,0124± 0,0008	0,0104±0,0006
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0673± 0,0007	0,0653± 0,0006	0,0893 ± 0,0026	0,0639± 0,0025	0,0866 ± 0,0023	0,0681 ± 0,0044
CH <sub>4</sub>	0,00213±0,00003	0,00285±0,00032	0,00233±0,0001	0,00208±0,00018	0,00221 ±0,00038	0,00165±0,00007
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0169± 0,0007	0,0299 ± 0,001	0,0281±0,0008	0,0261±0,0023	0,0251 ± 0,0051	0,0168±0,0007
HCHO	0,0062± 0,0005	0,0285±0,0007	0,0037±0,0002	0,0109 ± 0,0025	0,0061 ± 0,0017	0,0102 ±0,004
NC <sub>8</sub>	0,0659± 0,0002	0,0561± 0,001	0,0236 ± 0,0016	0,0204±0,0006	0,0269 ± 0,0039	0,0267 ± 0,0024

NOTA: Média ± Desvio Padrão; N = número de amostras utilizadas para o cálculo da média e desvio padrão.

Devido à proximidade dos resultados, optou-se por analisar estatisticamente os dados, para possibilitar a avaliação do impacto dos diferentes combustíveis utilizados e do sistema SCR nas emissões dos HC.

A análise do resíduo apresentou distribuição normal e paramétrica, e o teste de Bartlett mostrou homogeneidade das variâncias amostrais ( $p < 0,05$ ) para as amostras de HC, exceto para  $C_2H_2$  e  $C_2H_6$ , sendo portanto considerado válido o resultado da ANOVA, que mostrou a existência de ao menos uma diferença significativa entre as médias para os diferentes tratamentos. Para identificar quais tratamentos apresentaram médias estatisticamente diferentes, foi aplicado o teste de Tukey-kramer.

Na TABELA 13 tem-se as comparações que foram consideradas para este estudo, juntamente com o resultado final do teste de Tukey-kramer para os HC, onde o X indica que as médias não apresentam uma diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ). Para os resultados que apresentaram diferenças significativas foi indicado o tratamento dominante.

TABELA 13 - RESULTADO FINAL DO TESTE DE TUKEY PARA OS HC.

COMPARAÇÕES	NMHC	HCD	$C_3H_6$	$C_3H_8$	$CH_4$	HCHO	$NC_8$
B20 SCR Off- SCR On	SCR On	SCR On	X	SCR On	SCR On	X	X
SCR On S10-B20	X	X	B20	X	X	X	X
SCR On S50-B20	S50	S50	S50	B20	X	X	S50
SCR Off S10-B20	X	X	X	S10	X	X	B20
SCR Off S50-B20	S50	S50	S50	S50	S50	S50	S50
S10 SCR Off- SCR On	SCR On	SCR On	SCR Off	X	X	SCR Off	X
SCR On S50-S10	S50	S50	S50	S10	X	X	S50
SCR Off S50-S10	S50	S50	S50	X	S50	S50	S50
S50 SCR Off- SCR On	X	X	X	SCR Off	SCR Off	SCR Off	SCR On

Os resultados da TABELA 13 mostram que as emissões de HC, apresentaram influência predominante do sistema SCR e do combustível S50. Observando os resultados para HCD, que representa o total de HC emitidos, a

diferença nas emissões para S10 e B20 não é estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), tanto para o uso ou não do SCR. Já o combustível S50, destacou-se nas comparações utilizando ou não o SCR, em relação aos demais combustíveis considerados. Para o formaldeído, que não está incluso nos HCD, pode-se observar a redução em sua emissão devido ao uso do SCR para o uso de S10 e B20. Frente a estes resultados, percebe-se que as emissões de HC podem sofrer influência do sistema SCR e das propriedades dos combustíveis, o que será discutido posteriormente.

As emissões de HC são resultado da baixa qualidade de combustão, onde os HC do combustível não são totalmente oxidados (BERMÚDEZ *et al.*, 2010). No entanto, as emissões podem variar significativamente com o combustível (propriedades), tecnologia do motor, veículo (tipo e porte) e padrões de condução utilizados.

A utilização do sistema SCR, como pode ser observado nas FIGURAS 13 e 14, aumentou as emissões de NMHC e HCD, com exceção das emissões de NMHC para diesel S50.

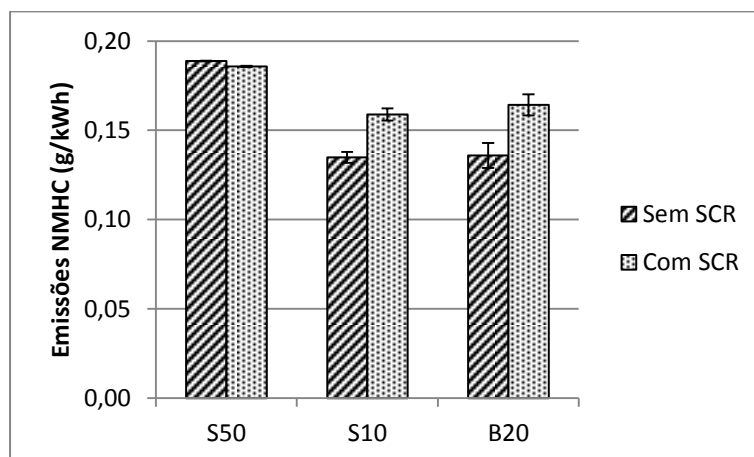


FIGURA 13 - EMISSÕES DO NMHC, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

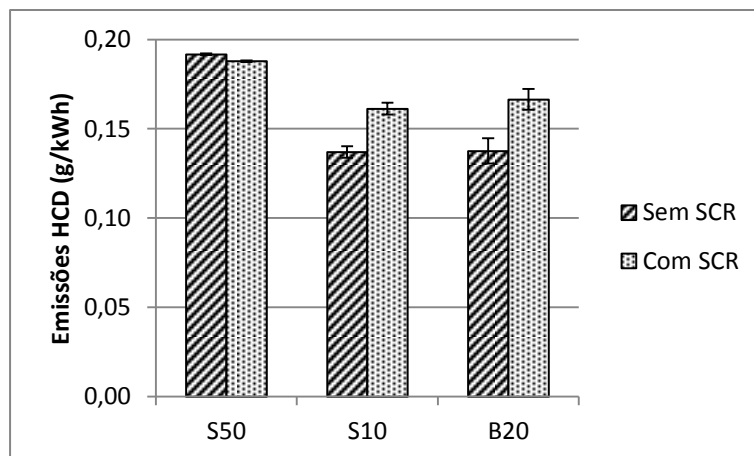


FIGURA 14 - EMISSÕES DO HCD, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

No geral, de acordo com os resultados estatísticos da ANOVA e do Teste de Tukey-kramer, pode-se observar que existem diferenças significativas nas emissões de NMHC e HCD, com e sem a utilização do SCR (ANEXO 1). Acredita-se que essas diferenças podem estar associadas às diferentes propriedades e características dos combustíveis utilizados, sendo formado principalmente no processo de combustão do motor diesel.

A viscosidade do combustível pode influenciar as emissões de HC, como indicado na TABELA 9. A mistura biodiesel possui uma maior viscosidade, podendo influenciar no processo de pulverização e atomização do combustível, na combustão. A viscosidade pode influenciar no formato do jato vaporizado, onde combustíveis com elevadas viscosidades alteram a distribuição radial das partículas na câmara de combustão, isso devido ao maior diâmetro de suas gotículas, ocasionando uma baixa atomização. A viscosidade associada com o baixo poder calorífico do biodiesel gera uma mistura ar/combustível pobre, ou seja, excesso de oxigênio e falta de combustível, favorece a queima na câmara de combustão e reduzindo assim as emissões de HC.

O número de cetano atribui qualidade de ignição. Para combustíveis com elevado número de cetano, a auto ignição é facilitada, aumento de temperatura na câmara de combustão, resultando em combustão completa, reduzindo as emissões de HC. No estudo de Lilik e Boehman (2011), foi



observada a relação do número de cetano com as emissões de hidrocarbonetos totais (THC) e CO, onde as maiores emissões foram observadas para combustíveis com menor número de cetano. Turrio-Baldassari *et al.* (2004) também observaram esta relação, na qual o maior número de cetano associado aos combustíveis diesel S10 e misturas biodiesel (B10, B20 e B30, de gordura animal, óleo insaturado e saturado), mostraram menores emissões para THC. Neste estudo, o diesel S10 e biodiesel B20 apresentam maiores número de cetano conforme dados da TABELA 9, ou seja, são mais parafínicos resultando em uma queima melhor, e consequentemente menores emissões de HC.

O teor de enxofre dos combustíveis pode estar influenciando nas emissões de HC e SO<sub>x</sub>. Esta propriedade relaciona-se diretamente com o número de cetano do combustível, onde durante o processo de dessulfurização do combustível ocorre uma melhora a qualidade de ignição, devido as alterações nas ligações químicas das moléculas de combustível, tornando-o com características parafínicas (HC saturado) melhorando assim o número de cetano. Sendo assim o combustível com maior teor de enxofre, apresenta um menor número de cetano, o que está de acordo com os dados deste estudo, TABELA 9.

Como podem ser observadas nas FIGURAS 13 e 14, as emissões para NMHC e HCD foram maiores para o combustível diesel S50, que apresenta maior concentração de enxofre em sua composição e menor número de cetano. O teor de enxofre tem um importante impacto sobre a saúde humana e meio ambiente, devido ao potencial de formação de ozônio troposférico, sendo este tóxico e um dos gases do efeito estufa, associado às emissões de alguns HC e compostos de enxofre. De acordo com Matsunaga *et al.* (2010), compostos orgânicos (HC) têm uma forte influência na formação de ozônio fotoquímico, através de reações químicas atmosféricas com o NO<sub>x</sub>.

Dos hidrocarbonetos medidos neste estudo, o metano (CH<sub>4</sub>) foi o que apresentou menores emissões, com e sem a utilização do SCR, conforme a FIGURA 15.

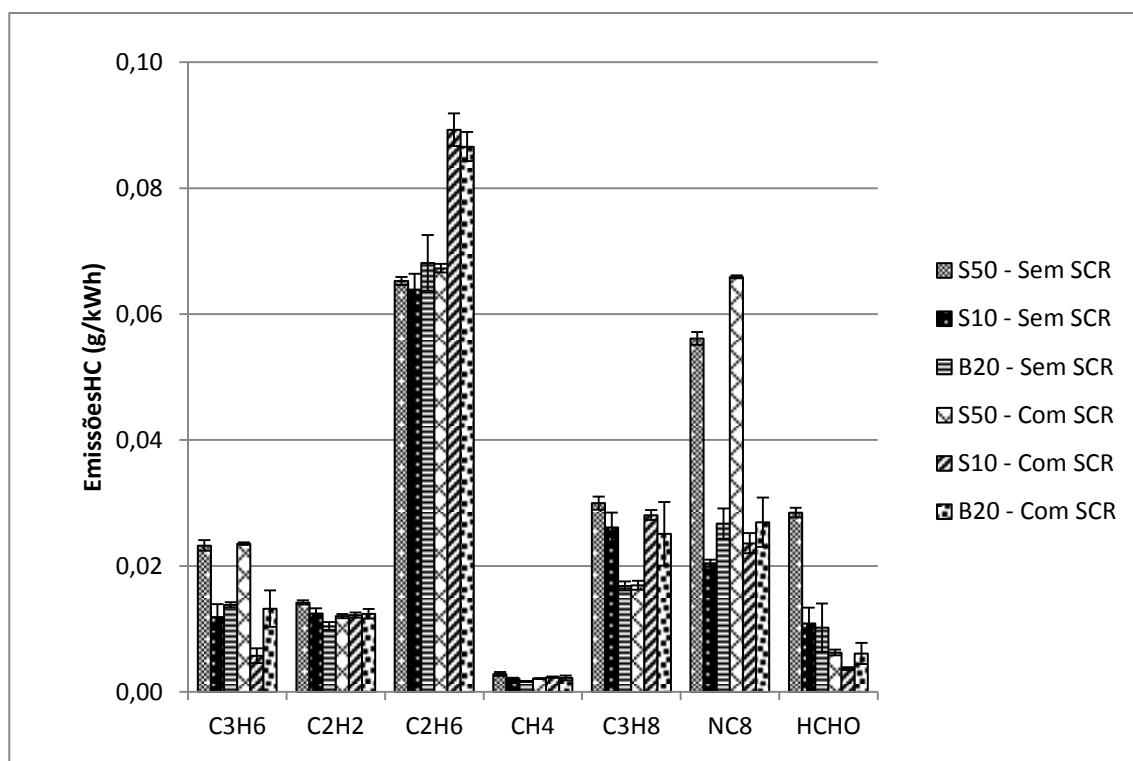


FIGURA 15 - EMISSÕES DOS HIDROCARBONETOS DO ESTUDO, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

As emissões de metano podem estar associadas a processos de oxidação e craqueamento térmico. De acordo com Karavalakis *et al.* (2012), as elevadas temperaturas de escape e condições do catalisador podem influenciar o processo de oxidação do metano, resultando em maiores emissões de formaldeído, que é o produto da oxidação parcial. Já o processo de craqueamento térmico ocorre por divisão de uma molécula de cadeia longa em duas moléculas menores (BERMÚDEZ *et al.*, 2010), podendo alterar as emissões do metano. Conforme a TABELA 1, a reatividade do metano para POCP e PPCP é a menor frente aos outros HC apontados, podendo sugerir que as emissões veiculares de metano para este estudo representam um baixo impacto ambiental.

Apesar do n-octano apresentar um índice de POCP e PPCP inferior a 60, este HC apresentou o quinto maior índice de reatividade dos 21 alcanos medidos no estudo de Derwent *et al.* (1998). Além disso, entre todos os hidrocarbonetos estudados, o n-octano foi o que apresentou maiores emissões.

De acordo com Juras (2005), em alcanos com oito carbonos ou menos, a toxicidade é inversamente proporcional ao seu peso molecular, além de não serem carcinogênicos, e possuírem baixo tempo de vida no meio ambiente, representando assim um baixo impacto.

O formaldeído é um produto intermediário da combustão do diesel. Tipicamente, este composto não está presente na composição do diesel, mas é em grande parte formado no processo de combustão, na pirólise oxidativa do combustível (BAKEAS *et al.*, 2013). As emissões de formaldeído para os combustíveis S10 e B20 foram menores, com e sem a utilização do sistema SCR, comparadas com o diesel S50. Estes resultados podem estar associados à matéria-prima do combustível, ao número de cetano e à concentração de oxigênio.

O biodiesel derivado da soja é composto principalmente por ésteres de cadeia longa, sendo esta característica considerada uma das responsáveis pela baixa emissão de formaldeído utilizando este combustível (BAKEAS *et al.*, 2013). Com a utilização do diesel S10, como pode ser observado, houve também menores emissões, podendo este resultado estar associado a outras propriedades dos combustíveis, como: número de cetano caráter mais parafínico, que conforme a TABELA 9 possuem valores próximos.

Além do número de cetano, as emissões de formaldeído podem sofrer influência da concentração de oxigênio no combustível. Alguns pesquisadores destacam que a utilização do biodiesel potencializa as emissões de formaldeído e compostos oxigenados, devido a sua concentração de oxigênio (LIU *et al.*, 2009; TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004; CORRÊA; ARBILLA, 2008).

Em contrapartida, outras pesquisas mostram que as emissões de aldeídos diminuíram com a utilização do biodiesel comparado com o diesel (PENG *et al.*, 2008; RATCLIFF *et al.*, 2010). No estudo de Chin *et al.* (2012), a utilização do biodiesel B20 aumentou as emissões de formaldeído para uma determinada condição de carga do motor. Em outras condições (marcha lenta ou reduzida) uma redução nas emissões foi observada, sugerindo que as especificações, condições do ciclo influenciam nestes resultados.

As emissões de formaldeído são importantes para inventário de emissões globais, devido ao seu grau de toxicidade e, por ser um composto comprovadamente cancerígeno e mutagênico (CORRÊA; ARBILLA, 2009). O formaldeído, conforme a TABELA 1, apresenta o segundo maior POCP dos compostos analisados neste estudo. Apesar desta colocação, seu índice de POCP está abaixo de 60, resultando em baixa formação de ozônio com o aumento da emissão de  $\text{NO}_x$ . Comparando os potenciais POCP e PPCP do formaldeído com do n-octano, vê-se que o POCP do n-octano é cerca de 13% menor que do formaldeído, enquanto que o PPCP é 65% maior que o do formaldeído. Tendo em vista estes resultados, as emissões de n-octano mais elevadas devido a utilização do sistema SCR podem ser mais prejudiciais do que o benefício que a utilização do SCR traz reduzindo a emissão de formaldeído.

Com o avanço tecnológico, algumas mudanças nas propriedades dos combustíveis foram propostas, tais como: redução do teor de enxofre e a utilização do biodiesel. Os resultados deste estudo mostraram significativo aumento nas emissões de HC com a utilização do sistema SCR, para todos os combustíveis. Conclui-se que no geral, o sistema SCR e as propriedades dos combustíveis, influenciam nas emissões de HC.

#### 5.4 ÓXIDOS DE CARBONO E ÓXIDOS DE ENXOFRE

Nesta seção, encontram-se os resultados obtidos para óxidos de carbono ( $\text{CO}_2$  e CO) e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). A média das emissões para  $\text{CO}_2$ , CO e  $\text{SO}_2$ , com e sem a utilização do SCR para os combustíveis S50, S10 e B20, são apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 - MÉDIA DAS EMISSÕES (g/kWh) PARA CO<sub>2</sub>, CO E SO<sub>2</sub>, COM E SEM A UTILIZAÇÃO DO SCR PARA OS COMBUSTÍVEIS S50, S10 E B20

Poluente (g/kWh)	S50- SCR (N=3)	S50 (N=3)	S10 –SCR (N=3)	S10(N=6)	B20-SCR (N=6)	B20(N=3)
CO <sub>2</sub>	709,0 ± 0,1	674,4 ± 0,6	708,2 ± 1,7	662,9 ± 4,8	678,5 ± 28,7	667,2 ± 8,0
CO	0,2728±0,0011	0,2714 ± 0,0051	0,0285 ± 0,0005	0,0505 ± 0,013	0,0396 ± 0,0118	0,0433 ± 0,0114
SO <sub>2</sub>	0,059±0,001	0,060±0,003	0,052±0,005	0,048±0,005	0,056±0,009	0,045±0,003

NOTA: Média ± Desvio Padrão; N = número de amostras utilizadas para o cálculo da média e desvio padrão.

A análise de resíduo e o teste de Bartlett para CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>, indicaram que os resultados da ANOVA são válidos. A ANOVA indicou a existência de ao menos uma diferença significativa entre os dados.

Na TABELA 14 podem ser observadas as comparações que foram consideradas neste estudo, juntamente com o resultado final do teste de Tukey-kramer, onde o X indica que não houve uma diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias. Para os resultados que apresentaram diferenças significativas foram indicados os tratamentos dominantes.

TABELA 14 - RESULTADO FINAL DO TESTE DE TUKEY (CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>).

COMPARAÇÕES	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>
B20 SCR Off- SCR On	X	X	X
SCR On S10-B20	X	X	X
SCR On S50-B20	X	S50	X
SCR Off S10-B20	X	X	X
SCR Off S50-B20	X	S50	X
S10 SCR Off- SCR On	SCR Off	X	X
SCR On S50-S10	X	S50	X
SCR Off S50-S10	X	S50	X
S50 SCR Off- SCR On	X	X	X

Para o SO<sub>2</sub>, pode-se observar que não houve uma diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as comparações realizadas. O CO apresentou maiores emissões com a utilização do S50 em relação ao S10 e B20, com e sem a utilização do SCR e as emissões de CO<sub>2</sub> diferem de forma significativa ( $p < 0,05$ ) para o SCR ligado e desligado, com uso do S10.

Embora observa-se qualitativamente na FIGURA 16, a predominância de emissões de CO<sub>2</sub> para todos os combustíveis com o uso do SCR. De acordo com o Teste de Tukey, este aumento é estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ) somente para o diesel S10 (TABELA 12),

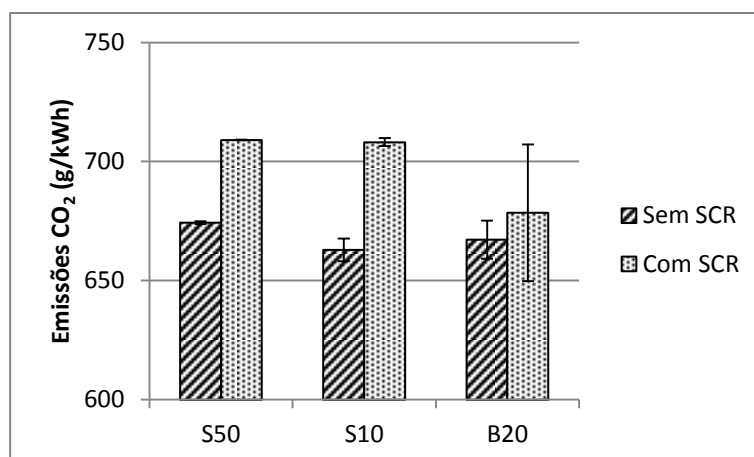


FIGURA 16 - EMISSÕES DO CO<sub>2</sub>, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

Para Fontaras *et al.* (2014), algumas características do motor também podem influenciar nas emissões de CO<sub>2</sub>, como a potência do motor. Já no estudo de Alkemade e Shumann (2006), os autores relatam que as emissões de CO<sub>2</sub> podem ser reduzidas, com a redução do consumo de combustível, uma vez que estão diretamente relacionadas.

As emissões de CO<sub>2</sub> são resultantes do processo de combustão de motores. De acordo com a equação (1), o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são os produtos resultantes da combustão completa do combustível, mas como visto nos resultados destes estudos, outros compostos foram formados durante a combustão, indicando assim a combustão incompleta (2), onde ocorre uma menor emissão deste composto para o equilíbrio da reação.

As emissões de CO, com e sem a utilização do sistema SCR, foram maiores para o combustível diesel S50 ( $p < 0,05$ ), conforme observa-se na FIGURA 17.

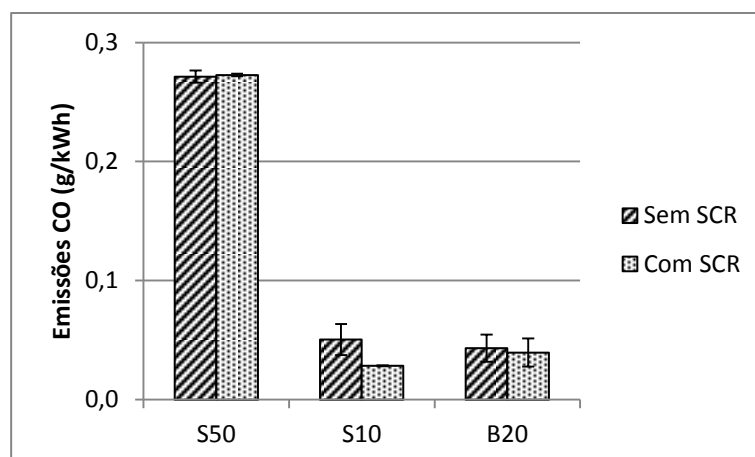


FIGURA 17 - EMISSÕES DO CO, UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

As baixas emissões de CO, sem o SCR, para o diesel S10 e o B20, são resultado da combustão incompleta do combustível. No estudo de Karavalakis *et al.* (2008), as emissões de CO diminuíram com o acréscimo de biodiesel no diesel. Esta redução pode estar relacionada à maior composição de oxigênio do biodiesel (cerca de 10-11%) e menor quantidade de carbono, quando comparado ao diesel comum contribuindo para uma combustão completa no interior do cilindro (DI *et al.*, 2009).

As menores emissões utilizando o diesel S10 e biodiesel B20, podem estar sendo influenciadas também pelo número de cetano, que para estes combustíveis são maiores devido ao seu caráter mais parafínico.

O PROCONVE, que rege as normas brasileiras de emissões, não estabelece limite de emissão para o CO<sub>2</sub> proveniente de motores pesados movidos a diesel. Em contrapartida, estabelece o limite para as emissões de CO em 1,5 g/kWh, estando assim os resultados deste estudo abaixo dos limites de emissão estabelecidos.

Durante o processo de combustão, o enxofre se combina ao oxigênio, formando óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), que são emitidos livres ou se combinam com outros produtos da combustão, formando ácidos (OBERT, 1971) ou sendo incorporados ao material particulado (caso do diesel). Esses elementos, além de serem prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, também são contaminantes



que prejudicam a eficiência dos catalisadores automotivos e o funcionamento do motor, devido a sua ação corrosiva (OBERT, 1971), reagindo com o catalisador e envenenando a matriz.

Analisando, qualitativamente os resultados obtidos para as emissões de  $\text{SO}_2$ , de acordo com a FIGURA 18, o uso do diesel S50 apresentou maiores emissões podendo este resultado estar associado ao teor de enxofre do combustível que acaba favorecendo as emissões de  $\text{SO}_2$ . Porém, observou-se através do teste de Tukey (TABELA 14), que o uso dos diferentes combustíveis utilizando ou não o sistema SCR, não apresentaram uma diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ).

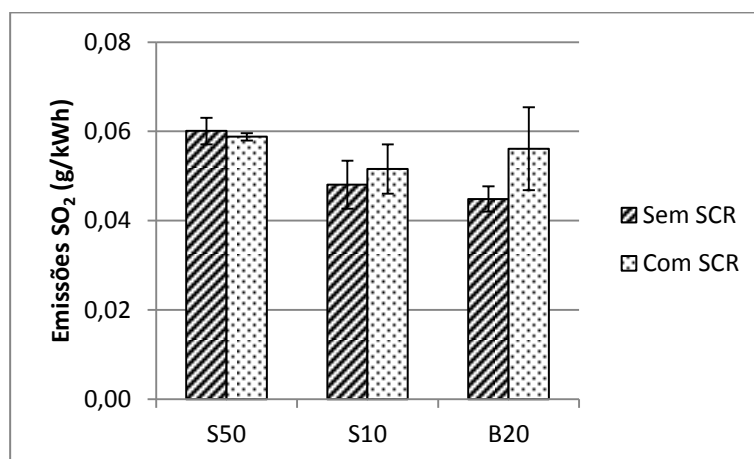


FIGURA 18 - EMISSÕES DO  $\text{SO}_2$ , UTILIZANDO COMBUSTÍVEL S50, S10 E B20 SEM E COM O SISTEMA SCR.

Com estes resultados, observou-se que o teor de enxofre do combustível exerce pequena influência nas emissões de  $\text{SO}_2$ . De acordo com o teor de enxofre do combustível (TABELA 9), observa-se que o combustível S50, apresenta um maior teor de enxofre consequentemente uma maior emissão de  $\text{SO}_2$ , mas a ordem em que os experimentos foram realizados pode ter influenciando neste resultado devido à contaminação do catalisador com enxofre, visto que inicialmente realizou-se amostragem com S50.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos possibilitaram a quantificação das emissões de poluentes atmosféricos, utilizando diesel S50, S10 e mistura biodiesel B20, com tecnologia de pós-tratamento de gases SCR.

Com os dados obtidos das emissões juntamente com a análise estatística dos resultados, foi possível realizar a comparação entre os combustíveis, com e sem a utilização do sistema SCR, e verificar a influência nas emissões do uso desta tecnologia de tratamento de gases nas emissões de compostos tanto legislados como não legislados.

O sistema de pós-tratamento SCR atendeu seu principal objetivo, de redução das emissões de  $\text{NO}_x$ . Foi possível identificar que os compostos nitrogenados, com exceção da  $\text{NH}_3$ , podem ser formados durante o processo de combustão incompleta no motor. Como observado nos resultados deste estudo, a utilização do SCR cumpriu seu principal objetivo, reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ . Em contrapartida, teve influência na formação de outros compostos ( $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ). O aumento nas emissões de amônia ocorreu devido ao excesso de solução de ureia injetada no sistema. Esse resultado deve ser minimizado com o desenvolvimento de novos motores com especificações Euro VI, nos quais a injeção de solução de ureia no sistema SCR será controlada. Frente aos resultados obtidos neste estudo, faz-se necessária uma maior atenção a pesquisas que demonstrem a necessidade de implantação de limites de referência para outros compostos químicos ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ , NMHC,  $\text{NH}_3$ , HCHO) oriundos de emissões veiculares.

Preliminarmente, as análises estatísticas indicaram que a substituição do diesel S50 para o diesel S10 e biodiesel B20, com o SCR, reduziram significativamente as emissões de  $\text{NH}_3$ . Para o  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , a utilização do sistema SCR mostrou-se eficiente, apontando significativa redução nas

emissões. Em contrapartida, as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ , apontaram aumento para a utilização do SCR. Além disso, a substituição do combustível por B20, também incrementou as emissões do  $\text{N}_2\text{O}$ .

Em uma visão geral, para o HCD (basicamente formados durante o processo de combustão incompleta), a utilização do SCR aumenta as emissões, o que deve ser levado em consideração. Com a quantificação das emissões foi possível observar a influência do SCR na redução das emissões de compostos não regulamentados, em especial o formaldeído, que é considerado um carcinógeno.

A análise estatística para os compostos orgânicos estudados, indicou especificamente com a utilização de B20 e SCR, aumento significativo nas emissões de NMHC, HCD,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Mas, de modo geral, observa-se que as emissões de HC foram influenciadas pela combinação ou não do SCR com o S50, as quais apresentaram maiores emissões para a maioria das comparações realizadas.

As análises para as emissões de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1-3 butadieno ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), cianeto de hidrogênio (HCN) e hidrocarbonetos aromáticos (AHC), não foram realizadas, pois apresentaram valores abaixo do limite de detecção do equipamento.

Os resultados obtidos nesta pesquisa apontaram que o avanço na tecnologia de pós-tratamento de gases, juntamente com a melhoria nas propriedades dos combustíveis mostrou-se positivo. Em uma visão geral dos resultados deste trabalho, a utilização do sistema de pós-tratamento SCR, associado aos combustíveis S10 e B20, mostrou-se satisfatória devido ao seu menor impacto nas emissões dos poluentes estudados, apontando para menores emissões e reduções de emissões quando comparados com outros trabalhos.

Neste trabalho tivemos a oportunidade de analisar um motor Euro V, com e sem o sistema SCR, utilizando diferentes combustíveis. Como este avanço na melhoria dos motores anda junto com a dos combustíveis, para

garantir o bom funcionamento do motor e os limites de emissões de poluentes legislados, observamos que a utilização do S50 com a tecnologia SCR não foram satisfatórios, apresentando para a maioria das comparações e compostos analisados maiores emissões. Mas apesar dos resultados desta pesquisa apontarem menores impactos devido ao avanço na tecnologia dos motores e combustíveis, faz-se necessário complementar com uma análise de fatores sociais e econômicos.

## 7 PUBLICAÇÕES

- 13th Quadrennial IGACGP Symposium and 13th IGAC Science conference on Atmospheric Chemistry, 2014, Natal - RN. **P4.50 NEW INSIGHTS OF PARTICULATE AND GASEOUS EMISSIONS TO THE COMBINATION OF BIODIESEL BLENDS AND THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) AFTER-TREATMENT SYSTEM.** G. C. Borillo, Y. S. Tadano, T. O. B. Silva, A. B. G. Ingberman, F. B. Valebona, R. A., S. S. M. Santana, Penteado Neto, D. Rempel, L. Martin, C. I. Yamamoto, F. M. Weronka. A. F. L. Godoi, R. H. M. Godoi
- Capítulo de Livro. XXVIII ANPET (Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes) e do 2º Encontro do Fundo Setorial de Pesquisa em Transportes Terrestres e Hidroviários (2º EFST), o lançamento de uma publicação referente aos resultados alcançados por todos os projetos financiados pelo Edital MCT/CNPq Nº 18/2009. **EMISSIONS DE POLUENTES GASOSOS ATMOSFÉRICOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE DIESEL S50, DIESEL S10 E MISTURA DE BIODIESEL (B20) EM UM MOTOR UTILIZANDO O SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO SCR.** Simone S. de M. Santana, Guilherme C. Borillo, Yara S. Tadano, Fernando Weronka, Ana Flávia L. Godoi, Marcelo R. Errera, Renato A. Penteado Neto, Dennis Rempel, Lucas Martin, Carlos I. Yamamoto, Ricardo H. M. Godoi
- *Environmental Science and Technology accepted (IF 5.481- A1 Qualis Materials)* **EFFECTIVENESS OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) SYSTEM ON REDUCING GASEOUS EMISSIONS FROM A DIESEL ENGINE USING DIESEL AND BIODIESEL BLEND.** Yara S. Tadano; Guilherme C. Borillo, Ana Flavia L. Godoi; Simone S. M. Santana; Renato A Penteado Neto; Dennis Rempel; Lucas Martin; Carlos I. Yamamoto; Sanja Potgieter-Vermaak; Herman J. Potgieter; Ricardo H.M. Godoi.

## REFERÊNCIAS

ABRANTES, R. **Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo Diesel**. 185 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução nº 15 de 17 de julho de 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução nº 65 de 09 de dezembro de 2011.

ALKEMADE, U.; SCHUMANN, B. Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications. **Solid State Ionics**, 2006, *177*, 2291–2296.

ANENBERG, S. C.; HOROWITZ, L. W.; TONG, D. Q.; WEST, J. J. An estimate of the global burden of anthropogenic ozone and fine particulate matter on premature human mortality using atmospheric modeling. **Environ Health Perspect**, 118(9):1189-95, 2010.

AVL. Engineering company. **SESAM i60 FT Advanced Emission Measurement**, 2013.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAKEAS, E. B.; KARAVALAKIS, G. Regulated, carbonyl and polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a light-duty vehicle fueled with diesel and biodiesel blends. **Environmental Science Process & Impacts**, 412-422, 15. 2013.

BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; FONTARAS, G.; STAMOSSTOURNAS. An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle. **Fuel**, 90 3200–3208, 2011.

BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. **Science of the Total Environment**, 409 1670-1676. 2010.

BERMÚDEZ, V.; LUJAN, J. M.; PLA, B.; LINARES, W. G. Comparative study of regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a light-duty diesel engine fuelled with Fischer Tropsch and biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, 35 789-798, 2010.

BÖHM, G. M. Poluição Atmosférica: como os principais poluentes provocam doenças. **Saúde Total**. Disponível em: <http://saudetotal.org.br/artigos/meioambiente/poluicao/spdoencpol.asp>. Acessado em: 22/10/2014.

BORBON, A.; LOCOGE, N.; VEILLEROT, M.; GALLOO, J. C.; GUILLERMO, R. Characterization of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. **The Science of the Total Environment**, 292, 177-191. 2002.

BÓRRAS, E.; GENARO, L. A. T.; VÁZQUEZ, M.; ZIELINSKA, B. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. **Atmospheric Environment**, 43 5944-5952, 2009.

BOSCH, R. **Manual de Tecnologia Automotiva**, 25. ed. São Paulo: E. Blücher, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Qualidade do ar. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>. Acessado em: 17/01/2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 403, publicada em 12 de novembro de 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 315, de 29 de outubro de 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 8, de 31 de agosto de 1993.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Nota técnica nº 03/2004, refrigeração industrial por amônia: riscos, segurança e auditoria fiscal**, 2005. Disponível em: [http://www.mte.gov.br/seg\\_sau/pub\\_cne\\_refrigeracao.pdf](http://www.mte.gov.br/seg_sau/pub_cne_refrigeracao.pdf). Acesso em: 12/06/2013.

CASTRO, H. A.; GOUVEIA, N.; CEJUDO-ESCANILLA, J. A. Questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. **Rev Bras Epidemiol**, 6(3):135-49, 2003.

CHIN, J.; BATTERMAN, A. S.; NORTHROP, W. F.; BOHAC, S. V.; ASSANIS, D. N. Gaseous and Particulate Emissions from Diesel Engines at Idle and under Load: Comparison of Biodiesel Blend and Ultralow Sulfur Diesel Fuels. **Energy & Fuels**, 2012.

COMMITTEE OF INSTITUTE OF CLEAN AIR COMPANIES -SCR. **Selective Catalytic Reduction Control of NO<sub>x</sub> Emissions**. November, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2007**. São Paulo: CETESB, 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2009**. São Paulo: CETESB; 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em 10/09/2013.

CONSTANTINO, M. G. **Química Orgânica – Curso Básico Universitário**. USP, 2006.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmos. Environ**, 42(4), 769–775, 2008.

DEPARTAMENTO DE SAÚDE DO ESTADO DE NOVA YORK. **The Facts About Ammonia**. Disponível em: [http://www.health.ny.gov/environmental/emergency/chemical\\_terrorism/ammonia\\_general.htm](http://www.health.ny.gov/environmental/emergency/chemical_terrorism/ammonia_general.htm). Acesso em 14/06/2013.

DERWENT, R. G.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M.; PILLING, M. J. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest



Europe calculated with a master chemical mechanism. **Pergamon**, S1352-2310, 1998.

DI-Y; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel from waste cooking oil. **Science of the Total Environment**, 407, 835–46, 2009.

DUNNETT, C. W. Pairwise multiple comparisons in the homogeneous variance, unequal sample size case. **Journal of the American Statistical Association**, v. 75, n. 372, 1980.

EUROPEAN COMMISSION REPORT FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL. **Directive 1999/96/EC of the European Parliament and of the Council of 13 December 1999.**

EUROPEAN COMMISSION REPORT FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL: **Quality of petrol and diesel fuel used for road transport in the European Union: Sixth annual report (Reporting year 2007)**, 15pp, 2011.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. NO<sub>x</sub> reduction from biodiesel fuels. **Energy & Fuels**, v.20, p.376-382, 2006.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. **Science**, v. 276, p. 1045-1051, 1997.

FONTARAS, G.; FRANCO, V.; DILARA, P.; MARTINI, G.; MANFREDI, U. Development and review of Euro 5 passenger car emission factors based on experimental results over various driving cycles. **Science of the Total Environment**, 1034-1042, 2014.

FONTARAS, G.; KOUSOULIDOU, M.; KARAVALAKIS, G.; BAKEAS, E.; SAMARAS, I. Impact of straight vegetable oil diesel blends application on vehicle regulated and non-regulated emissions over legislated and real world driving cycles. **Biomass and bioenergy**, 35, 3188-3198, 2011.

FURFORI, S.; RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. NO SCR reduction by hydrogen generated in line on perovskite-type catalysts for

automotive diesel exhaust gas treatment. **Chemical Engineering Science**, 65, 120–127, 2010.

GODOI, R.H.M; BORILLO, G. C.; TADANO, Y. S.; GODOI, A. F. L.; SANTANA, S. S. M.; WERONKA, F. M.; NETO, R. A. P.; REMPEL, D.; YAMAMOTO, C. I.; POTGIETER-VERMAAK, S.; POTGIETER, J. H. Effectiveness of selective catalytic reduction systems on reducing gaseous emissions from an engine using diesel and biodiesel blends. **Environmental Science & Technology**. 2015.

GRABOSKI, M.S.; MCCORMICK, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science** 24, 125–164, 1998.

GUO, H.; ZOUA, S.C.; TSAI, W.Y.; CHAN, L.Y.; BLAKE, D.R. Emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, 45, 2711–2721, 2011.

HALLQUIST, A. M.; JERKSJO, M.; FALLGREN, H.; WESTERLUND, J.; SJODIN, A. Particle and gaseous emissions from individual diesel and CNG buses. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 13, 5337–5350, 2013.

HASZPRA, L.; SZILÁGYI, I. Non-methane hydrocarbon composition of car exhaust in Hungary. **Atmospheric Environment**, 2609–2614, 1994.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO<sub>x</sub> emissions. **Fuel Processing Technology**, 96, 237–249, 2012.

HU, Y.; GRIFFITHS, K.; NORTON, P. R. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years. **Surface Science**, 603, 1740–1750, 2009.

INTERGOVERNAMENTAL PAINEL ON CLIMATE CHANGE –IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge University Press, 2005.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ - IAP. **Relatório de qualidade do ar em Curitiba e Região Metropolitana**, 2009.

JIANG, L.; GE, Y.; SHAH, A.N.; HE, C.; LIU, Z. Unregulated emissions from a diesel engine equipped with vanadium-based urea-SCR catalyst. **Journal of Environmental Sciences**, 22, 575–581, 2010.

JURAS, I. A. G. M. N. Impacto a saúde e ao meio ambiente do aumento irregular de solventes na gasolina. **Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados**. 2005. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br>. Acessado em: 20/08/2014.

KARAVALAKIS, G.; POULOPOULOS, S.; ZERVAS, E. Impact of diesel fuels on the emissions of non-regulated pollutants. **Fuel**, 102, 85–91, 2012.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; BAKEAS, E. Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles. **Atmospheric Environment**, 43, 1745-1752, 2008.

KARIKALAN, L.; CHANDRASEKARAN, M. Investigation on emission characteristics of C.I engine using vegetable oil with SCR technique. **International Journal of Renewable Energy Research**, 2013.

KOEBEL, M.; ELSENER, M.; KLEEMANN, M. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines. **Catalysis Today**, 59, 335–345, 2000.

KOEBEL, M.; MADIA, G.; ELSENER, M. Selective catalytic reduction of NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures. **CatalysisToday**, 73, 239–247, 2002.

KOUSOULIDOU, M.; FONTARAS, G.; NTZIACHRISTOS, L.; SAMARAS, Z. Biodiesel blend effects on common-rail diesel combustion and emissions. **Fuel**, 89, 3442–3449, 2010.

LEE, B-K.; HIEU, N. T. Seasonal in characteristics of fine and coarse particles from an urban residential area in a typical industrial city. **Atmospheric Research**, 122, 362-377, 2013.

LIGGIO,J.; LI, S.; VLASENKO,A.; STROUD, C.;MAKAR, P. Depression of ammonia uptake to sulfuric acid aerosols by competing uptake of ambient organic gases. **Environmental Science & Technology**, 45, 2790-2796, 2011.

LILIK, G. K.; BOEHMAN, L. Advanced Diesel Combustion of a High Cetane Number Fuel with Low Hydrocarbon and Carbon Monoxide Emissions. **Energy & Fuels**, 25, 1444–1456, 2011.

LIU, Y. Y.; LIN, T.C.; WNAG, Y. J.; HO, W. L. Carbonyl compounds and toxicity assessments of emissions from a diesel engine running on biodiesels. **Air Waste Manage**, 59, 163, 2009.

LOPES, M.; SERRANO, L.; RIBEIRO, I.; CASCÃO, P.; PIRES, N.; RAFAEL, S.; TARELHO, L.; MONTEIRO, A.; NUNES, T.; EVTYUGINA, M.; NIELSEN, O. J.; SILVA, M. G. da; MIRANDA, A. I.; BORREGO, C. Emissions characterization form EURO 5 diesel/biodiesel passenger car operating under the New European Driving Cycle. **Atmospheric Environment**, 84,339-348, 2014.

MAJEWSKI, W. A. SCR Systems for Mobile Engines. 2005.

MAJESWKI, w. A.; KHAIR, M. K. Diesel emissions and their control. Warrendale: **SAE Publicaions**, 2006.

MANAVELLA, H. **Conceito e funcionamento do Catalisador Redutor Seletivo – SCR para veículos a diesel**. Disponível em: <http://www.oficinabrasil.com.br/index.php/reportagens-tecnicas/1987>. Acessoem: 15/12/2013.

MATSUNAGA, S. N.; CHATANI, S.; MORIKAWA, T.; NAKATSUKA, S.; SUTHAWAREE, J.; TAJIMA, Y.; KATO, S.; KAJII, Y.; MINOURA, H. Evaluation of non-methane hydrocarbon (NMHC) emissions based on an ambient air measurement in Tokyo area, Japan. **Atmospheric Environment**, 44, 4982-4993, 2010.

MIQUEL, P.; GRANGER, P.; JAGTAP, N.; UMBARKAR, S.; DONGARE, M.; DUJARDIN, C. NO reduction under diesel exhaust conditions over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by deposition precipitation method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 322, 90-97, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 5 edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2013.

MUELLER, C. J.; BOEHMAN A. L.; MARTIN, G. C. An Experimental of the origin of increased NO<sub>x</sub> emissions when fueling a heavy-duty compression

ignition engine with soy biodiesel. **SAE. International Journal of Fuels and Lubricants**, 2, 789–816, 2009.

MWM INTERNATIONAL. MaxxForce H. Disponível em: <http://www.nav-international.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Produto/Arquivo/242.pdf>. Acesso em : 18/03/2014.

MWM INTERNATIONAL. Manual de treinamento motor Diesel. 2013.

NELSON, P. F.; TIBBETT, A.R.; DAY, S. J. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. **Atmospheric Environment**, 42, 5291–5303, 2008.

NOVA, I.; GROSSALE, A.; TRONCONI, E. Nitrates and fast SCR reaction in NO<sub>x</sub> removal from diesel engine exhausts. **ChemistryToday**, 27, 3, 17-19, 2009.

OBERT, E. F. **Concepts of thermodynamics**. New York: McGraw-Hill. xxi, 528 p. 1971.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de Toxicologia**, 3ª edição. São Paulo: Atheneu, 2008.

PALASH, S. M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; MASUM, B. M.; FATTAH, I. M. R., MOFIJUR, M. Impacts of biodiesel combustion on NO<sub>x</sub> emissions and their reduction approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 23, 473-490, 2013.

PENG, C.Y.; YANG, H.H.; LAN, C.H.; CHIEN, S.M. Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. **Atmos. Environ**, 42, 906–915, 2008.

PERRINO, C.; CATAMBRONE, M.; BUCCHIANICO, A. D. M. D.; ALLEGRINI, I. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. **Atmospheric Environment**, 36, 5385-5394, 2001.

PETROBRAS. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/arla32http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/arla32>. Acesso em: 21/06/2013

PETROBRAS. Disponível em [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br). Acesso em 21/06/2013.

POPE, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. **J. Air Waste Manage. Assoc.**, 56, 709–742, 2006.

QUEIRÓS, P. V. B. T. **Atomização e combustão de glicerina**. Dissertação em Engenharia Mecânica. Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa- 2011.

RATCLIFF, M.; JOHNDANE, A.; WILLIAMS, A.; IRELAND, J.; LUECKE, J.; MCCORMICK, R. L.; VOORHEES, K. J. Diesel Particle Filter and Fuel Effects on Heavy-Duty Diesel Engine Emissions. **National Renewable Energy Laboratory**, 2010.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2014. Website <http://www.R-project.org/>.

RECHE, C.; VIANA, M.; PANDOLFI, M.; ALASTUEY, A.; MORENO, T.; AMATO, F.; RIPOLL, A.; QUEROL, X. Urban NH<sub>3</sub> levels and sources in a Mediterranean environment. **Atmospheric Environment**, 57, 153–164, 2012.

ROSSETTI, A. G.. **Parte 1: Curiosidades da tecnologia: o dinamômetro**. Disponível em: <http://oficinabrasil.com.br/index.php/consultor-ob/556-parte-1-curiosidades-da-tecnologia-o-dinamometro>. Acesso em: 26/04/2013.

RUCHIRAWAT, M.; NAVASUMRIT, P.; SETTACHAN, D. Exposure to benzene in various susceptible populations: co-exposures to 1,3-butadiene and PAHs and implications for carcinogenic risk. **Chem Biol Interact**, 184, 67–76, 2010.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics for Air Pollution to Climate Change**. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. 1997.

SHAROVSKY, R.; LAM, C.; JAF, R. Temperature, air pollution, and mortality from myocardial infarction in São Paulo, Brazil. **Braz J Med Biol Res**, 37, 1651-1657, 2004.

SONG, C.; HSU; S. CHANG; MOCHIDA; ISAO. **Chemistry of Diesel Fuels**. Taylor and Francis, 2000.

SUTTON, M. A.; DRAGOSITS, U.; TANG, Y. S.; FOWLER, D. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. **Atmospheric Environment**, 34, 855-869, 1999.

TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; BERARDIS, B. D.; IAMICELI, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. **Science of The Total Environment**, 327, 147–162, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U.S. EPA. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S. EPA. **Formaldehyde**. Hazard Summary-Created in April 1992; Revised in January 2000. Disponível em <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/formalde.html>. Acesso em: 14/06/2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S. EPA. **Integrated risk information system (IRIS) on formaldehyde**. On-line IRIS, CASRN 50-00-0. 1991

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S. EPA. **Ammonia**, 2003. Disponível em: [http://www.epa.gov/caddis/ssr\\_amm\\_int.html](http://www.epa.gov/caddis/ssr_amm_int.html). Acesso em: 13/06/2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S. EPA. **Climate Change, Greenhouse Gas Emissions, Nitrous oxide emissions**. Disponível em: <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/n2o.html>. Acesso em: 17/06/2013.

WANG, X.; DING, H.; RYAN, L.; XU, X. Association between air pollution and low birth weight: a community-based study. **Environ Health Perspect**, 105, 514-520, 1997.

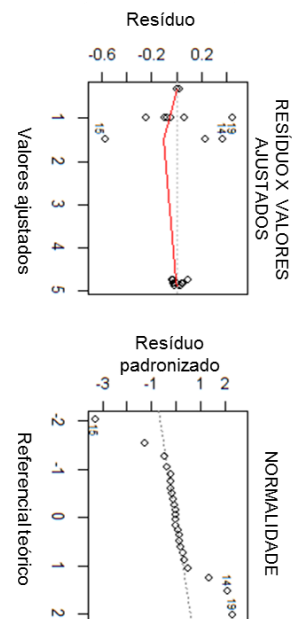
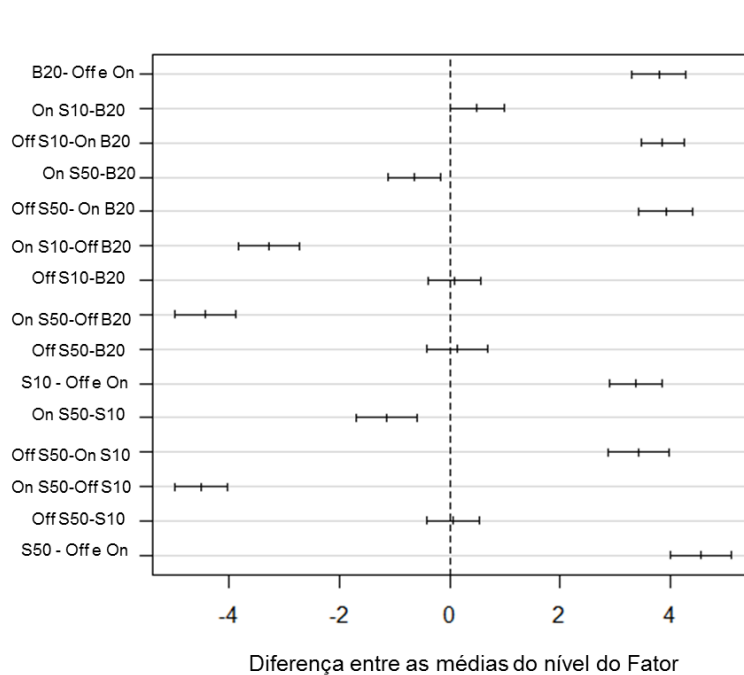
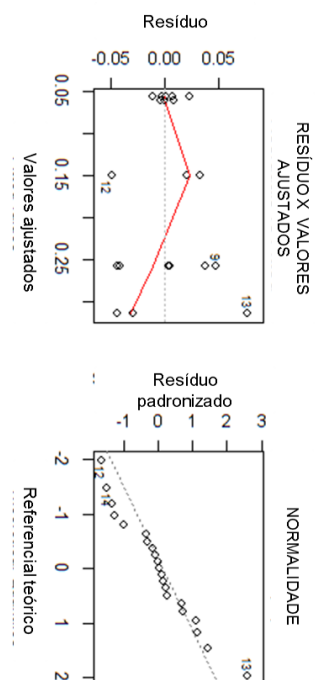
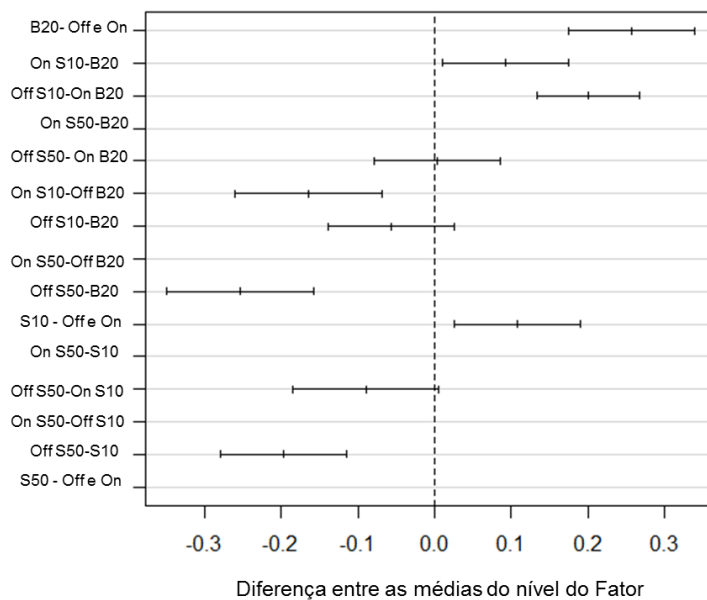
WANG, Z.; ZHENG, H.; LUO, Y.; DENG, X.; HERBERT, S.; XING, B. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. **Environmental Pollution**, 174, 289-296, 2013.

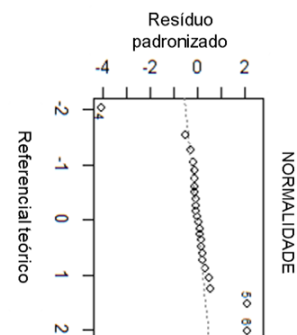
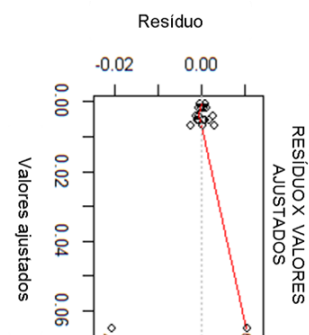
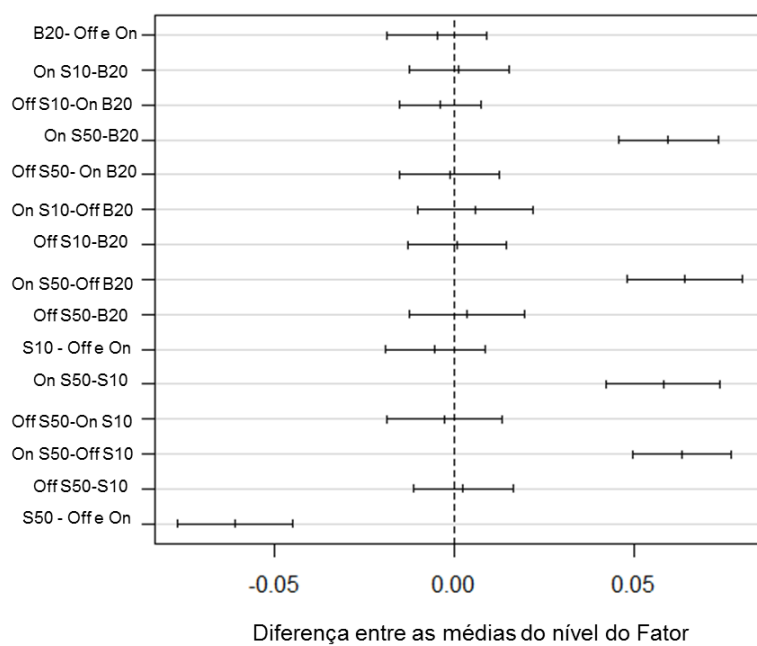
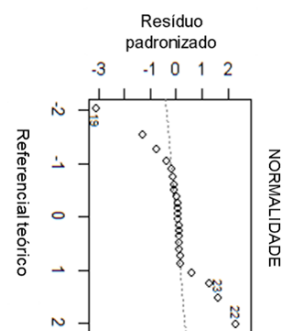
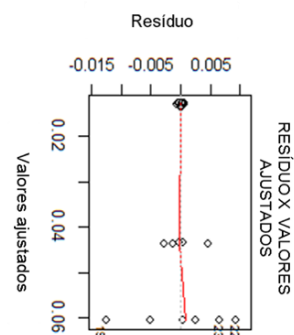
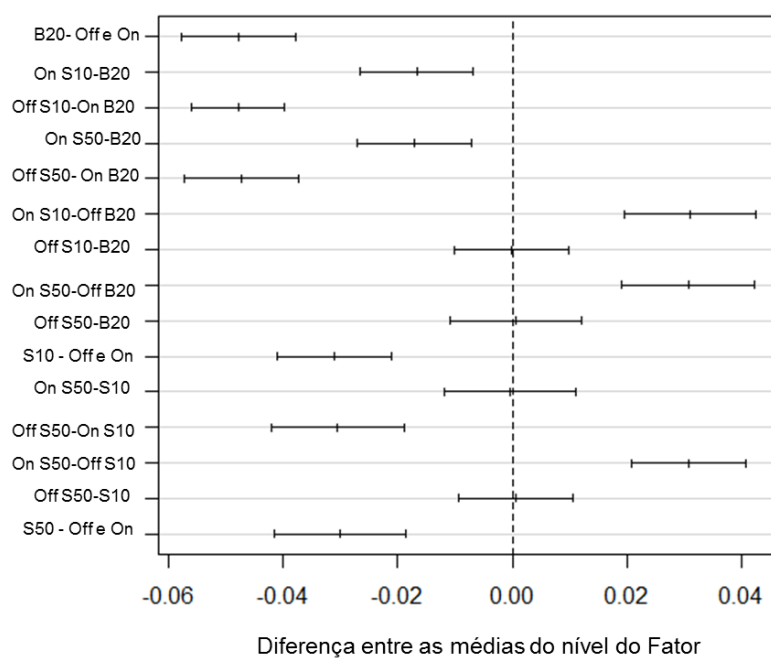
ZERVAS, E.; POULOPOULOS, S.; PHILIPPOPOULOS, C. CO<sub>2</sub> emissions change from the introduction of diesel passenger cars: case of Greece. **Energy**, 31, 2579–2589, 2006.



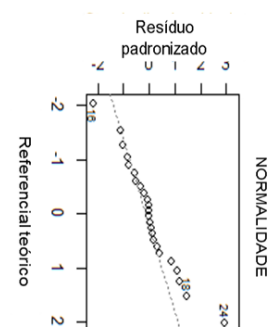
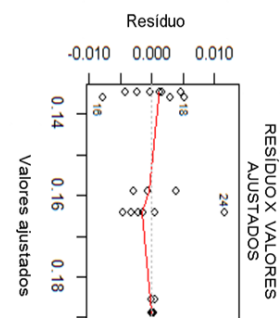
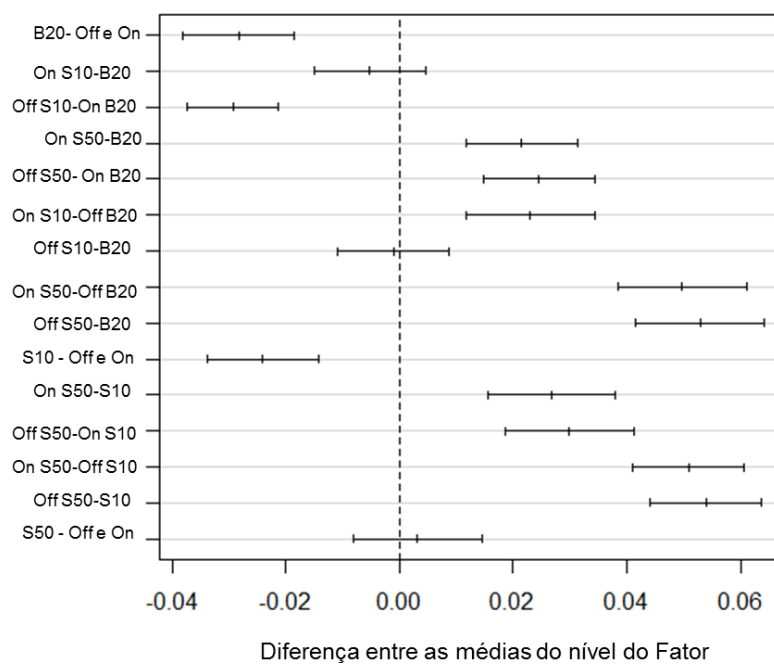
## ANEXO 1

Intervalo de confiança de 95%- NO

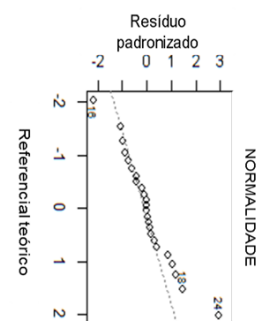
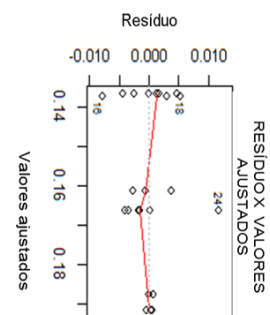
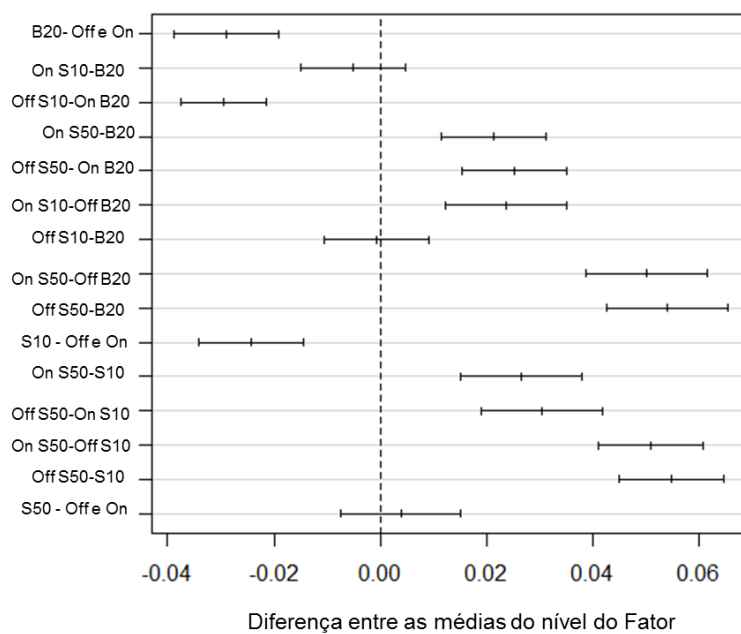
Intervalo de confiança de 95%- NO<sub>2</sub>

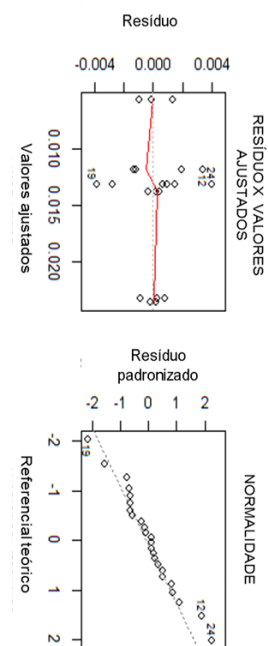
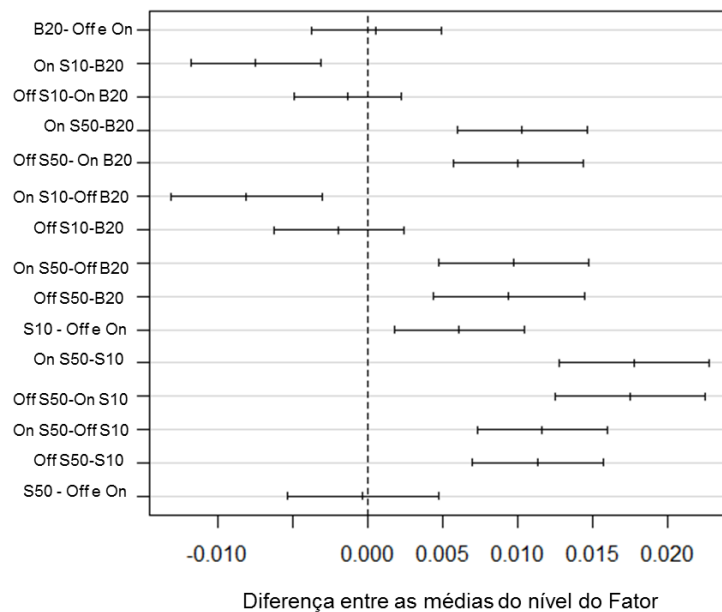
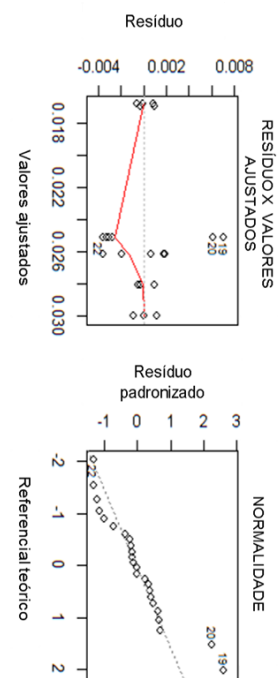
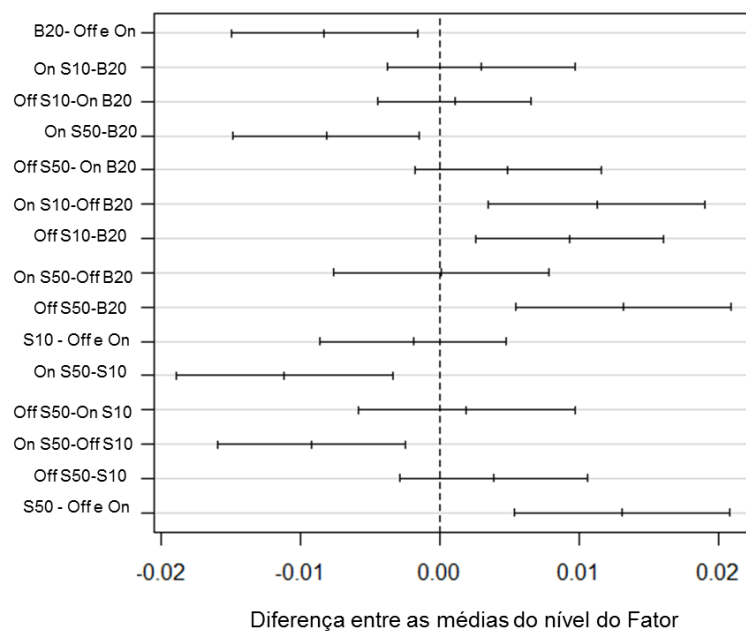
Intervalo de confiança de 95% -  $\text{NH}_3$ Intervalo de confiança de 95% -  $\text{N}_2\text{O}$ 

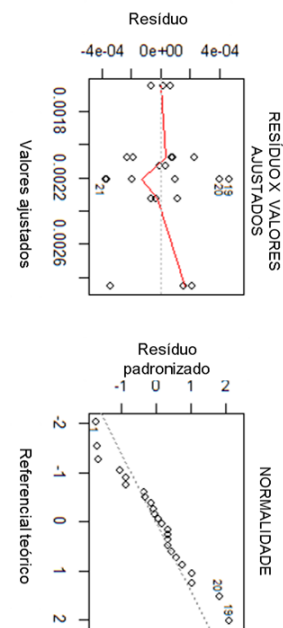
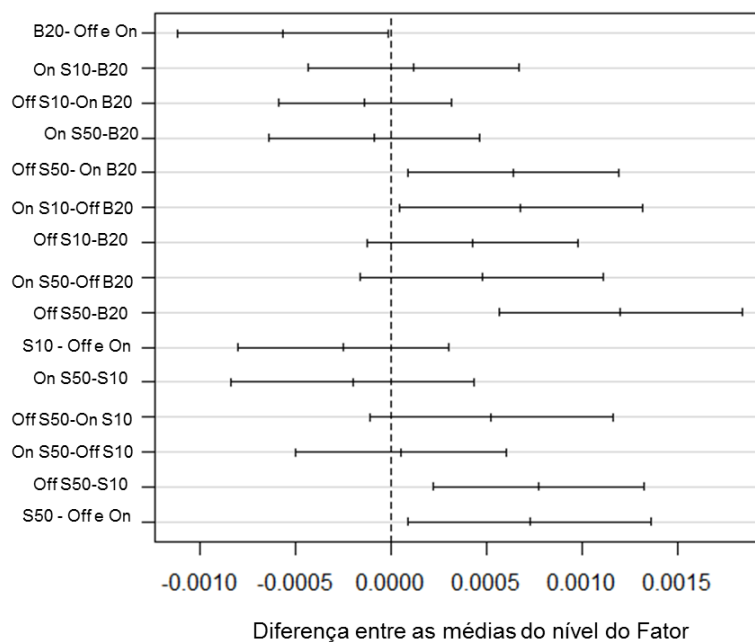
## Intervalo de confiança de 95% - NMHC



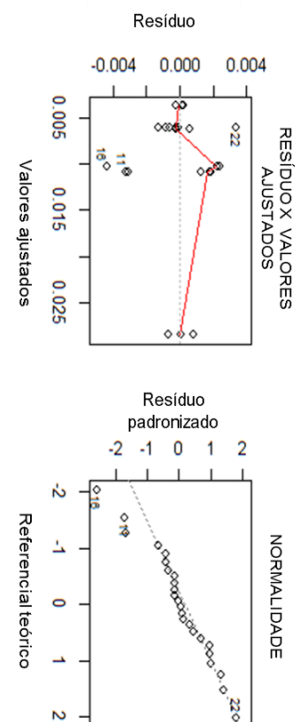
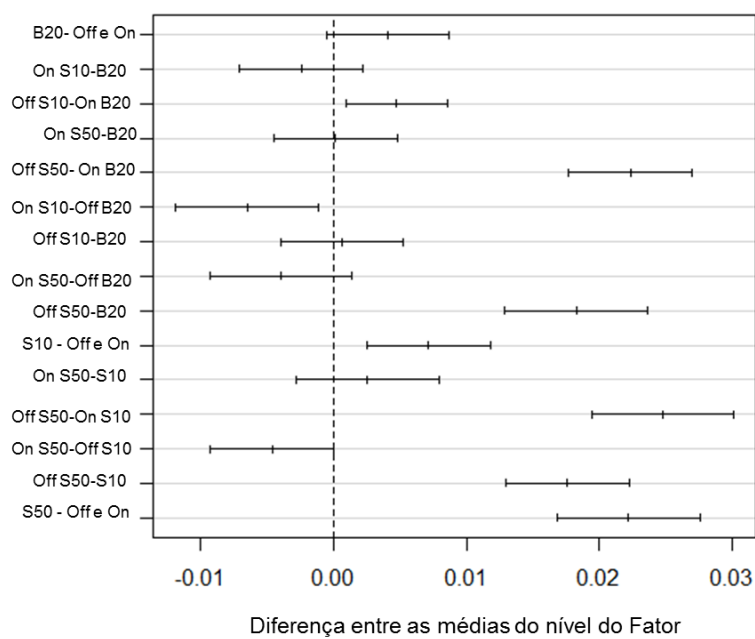
## Intervalo de confiança de 95% - HCD

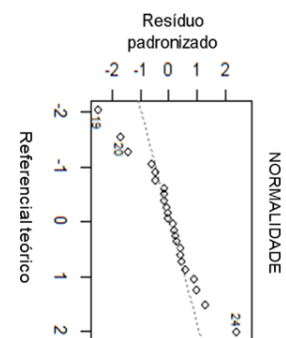
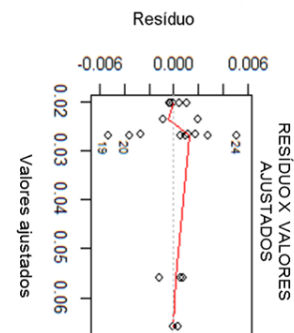
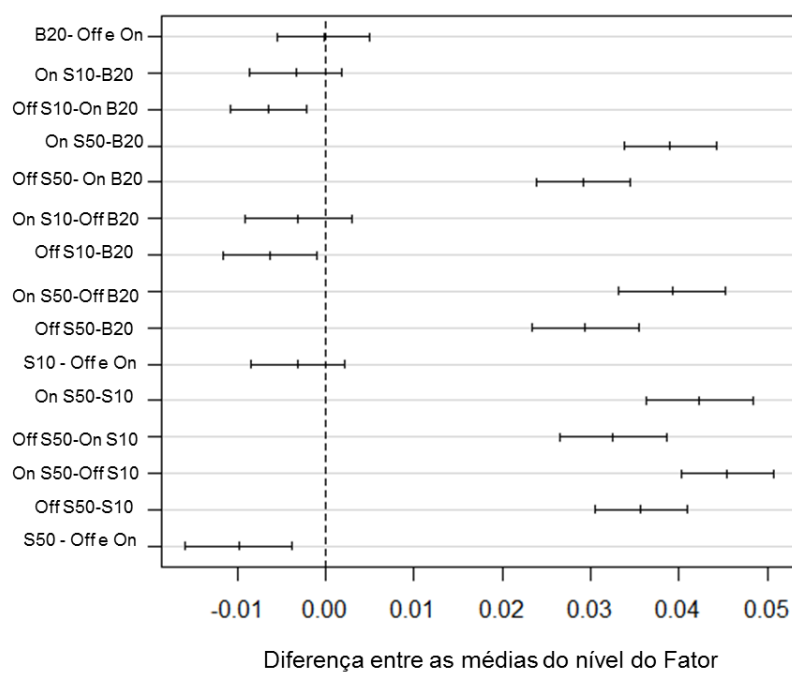


Intervalo de confiança de 95% -  $C_3H_6$ Intervalo de confiança de 95% -  $C_3H_8$ 

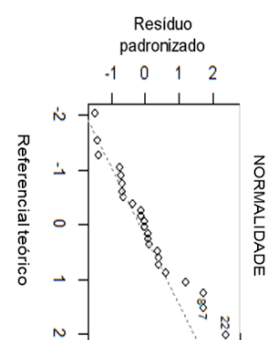
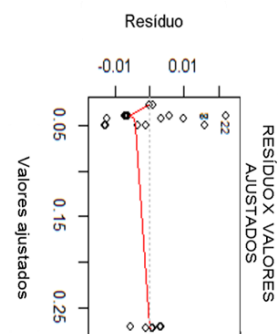
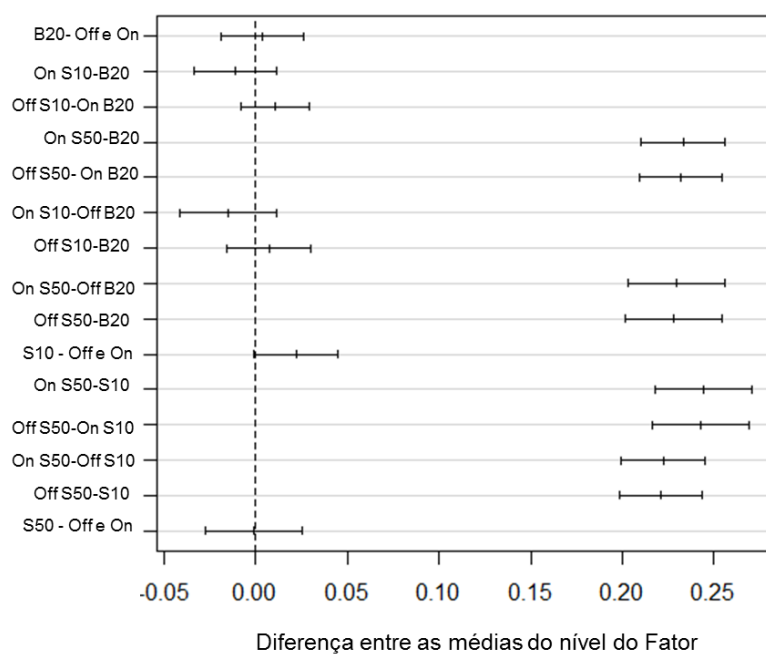
Intervalo de confiança de 95% - CH<sub>4</sub>

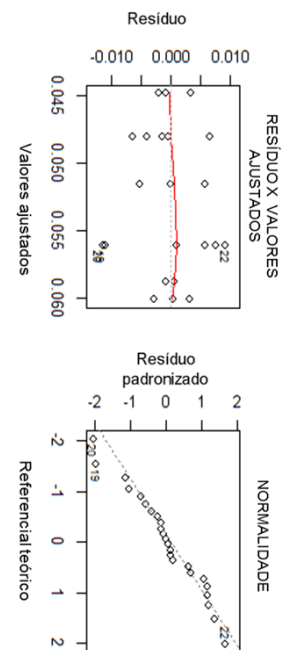
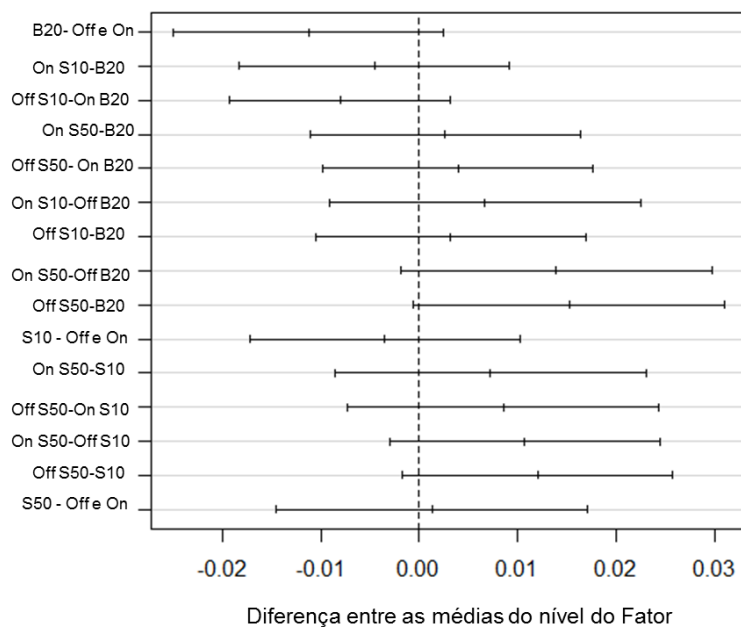
## Intervalo de confiança de 95% - HCHO



Intervalo de confiança de 95% - NC<sub>8</sub>

Intervalo de confiança de 95% - CO



Intervalo de confiança de 95% - SO<sub>2</sub>Intervalo de confiança de 95% - CO<sub>2</sub>